This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 3 961 769

CHEMISTRY
LIBRARY

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received February 1894.
Accessions No. 54278. Class No.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME I

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1882

R36
CHEMISTRY
LIBRARY

54278

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la quinoléine du goudron de houille et des alcaloïdes du quinquina, et sur leur oxydation au moyen du permanganate de potassium.

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

INTRODUCTION.

A l'occasion de nos premiers essais sur l'oxydation des corps azotés au moyen du permanganate de potassium [1]), la quinoléine fut aussi examinée dans ce sens, et à côté d'autres produits, nous obtîmnes à cette réaction un acide $C_7H_5AzO_4$ [2]), que nous reconnûmes être l'acide dicarbopyridique et auquel nous donnâmes plus tard le nom d'acide quinoléique [3]).

Il nous parut désirable de soumettre les deux quinoléines alors connues, celle du goudron de houille et celle des alcaloïdes du quinquina, à l'action du permanganate de potassium. Lorsque les deux acides obtenus par ce moyen se trouvèrent être identiques, la question que nous avions laissée primitivement de côté dans notre travail, se présenta,

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **10**, 1936 et **11**, 1202.
2) Idem **12**, 747.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. **204**, 117.

à savoir: jusqu'à quel point les deux bases peuvent-elles être considérées comme isomériques ou identiques?

Après un court aperçu des recherches faites antérieurement par d'autres chimistes, qui se montreront en partie en contradiction, nous donnerons dans ce mémoire nos propres expériences sur ce sujet, qui prouveront, ainsi que nous le croyons, que le goudron de houille contient une quinoléine identique à celle des bases du quinquina. Suivront alors les résultats obtenus par l'oxydation de la quinoléine et la description de l'acide quinoléique et de quelques dérivés.

Mr. Hofmann trouva [1]) en 1843 dans le goudron de houille provenant de fabriques belges, à côté du Kyanol (Aniline) un corps basique bouillant à 239°, de la même composition que la quinoléine de cinchonine, mais en différant cependant par les propriétés. Il le nomma leucol. En l'oxydant au moyen du permanganate de potassium, il obtint de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Il en prépara le chloroplatinate et une combinaison très-bien cristallisée avec l'acide picrique et remarqua expressément, n'avoir obtenu aucune combinaison solide au moyen de l'acide sulfurique, ni d'une solution d'acide chromique; et à l'aide de l'acide oxalique il n'obtint qu'une combinaison se cristallisant fort mal.

Un peu plus tard Mr. Liebig contesta dans une courte notice [2]) la différence remarquée entre les deux bases. En même temps il rapporta que Mr. Hofmann avait aussi obtenu du leucol, en continuant ses recherches, (qui seraient plus tard communiquées en détail) entr'autres la combinaison bien cristallisée avec l'acide chromique, caractéristique pour la quinoléine des alcaloïdes; il considère ainsi les deux bases comme identiques.

Sept ans plus tard Mr. C. Gréville Williams [3]) publia ses

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **47**, 76.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. **52**, 427.
3) Trans. Royal Soc. of Edinburgh **31**, 309.

vastes et minutieuses recherches sur les bases volatiles, que l'on obtient par la distillation de la cinchonine, avec de la potasse caustique. Bientôt après [1]) il communiqua, comme se rattachant à ce travail, les résultats d'une comparaison de la quinoléine et de la lépidine de la même origine, et des bases qu'il prépara à l'aide de 225 litres de goudron de houille d'Ecosse. Malgré bien des tentatives, il ne réussit pas à obtenir, soit avec la quinoléine, soit avec la lépidine, une combinaison solide avec l'acide chromique; il employa même, pour parvenir à son but, mais sans succès, une base épurée au moyen du chloroplatinate cristallisé.

En raison de ces résultats, il se prononça définitivement pour la différence de la quinoléine et de la lépidine préparées par la cinchonine, d'un côté, et des bases analogues du goudron de houille, de l'autre; en même temps qu'il fit remarquer encore de petites différences dans les propriétés physiques des bases des deux origines.

En préparant la cyanine, découverte par lui, Mr. Gréville Williams [2]) trouva un nouvel appui pour son opinion dans la conduite différente des bases et proposa bientôt après [3]) de se servir d'autres noms pour la séire provenant du goudron de houille (leucoline, iridoline etc.) que pour celle de la cinchonine (quinoléine, lépidine etc.).

Plus tard la différence susdite fut encore une fois mise en doute par Mr. Ballo [4]), lorsqu'il retira de la naphtaline brute un mélange de bases qui, selon l'analyse, se composa de leucoline et d'iridoline et qui, traité selon la méthode de Gréville Williams, donna une matière colorante que Mr. Ballo regarde comme identique à celle de la quinoléine du quinquina.

Mr. Gréville Williams [5]) se trouva contraint d'exposer de

---

1) Trans. Royal. Soc. of Edinburgh **31**, 377.
2) Jahresber. f. Chem. u. s. w. **1860**. 361 et 735.
3) Journ. Chem. Soc. (2) **1**, 375.
4) Dingl. Polyt. Journ. **202**, 377.
5) Journ. Chem. Soc. (2) **10**, 657.

nouveau son opinion; il communiqua qu'il avait essayé encore une fois, mais sans succès, de préparer la cyanine avec la leucoline, et pour expliquer ces résultats contradictoires il émet l'assertion que, dans le goudron de houille, se trouveraient aussi bien la leucoline que la quinoléine, ainsi deux bases isomériques de la formule C_9H_7Az.

Il y a peu de temps Mr. DEWAR [1]) s'est occupé aussi de cette question. Il admet comme Mr. GRÉVILLE WILLIAMS la présence de deux leucolines dans le goudron de houille, dont l'une donne un dichromate cristallisé; et cependant il la croit différente de la quinoléine. D'après ce que nous croyons voir dans son travail, il se fonde sur la différence dans les propriétés entre l'acide obtenu par une oxydation ménagée avec le permanganate de potassium du mélange des leucolines [2]) et celui de la quinoléine [3]); dans les deux cas il donne à cet acide la formule $C_9H_9AzO_3$. En laissant entièrement de côté la question: laquelle des deux leucolines donne l'un des acides obtenus par lui, il nous semble qu'une différence entre ces deux acides n'est pas du tout établie, puisque DEWAR n'a pas eu entre les mains, à l'état pur, l'acide dérivé de la quinoléine; ce qui résulte clairement de ses données analytiques.

Sur ces entrefaites avaient été publiées des synthèses de la quinoléine qui éclaircissaient sa constitution, comme celle de Mr. BAEYER [4]) par l'hydrocarbostyryle et celle de Mr. KOENIGS [5]) par l'allylaniline, et d'autres par lesquelles on peut obtenir maintenant facilement en grande quantité cette matière autrefois difficile à se procurer, comme celle de Mr. SKRAUP [6]) par l'acide sulfurique, la glycerine, l'aniline et la

---

1) Proc. R. Soc. London. **30**, 164.

2) Proc. R. Soc. London. **26**, 65.

3) Proc. R. Soc. London. **30**, 164.

4) Ber. d. D. Chem. Ges. **12**, 460, 1320.

5) Ber. d. D. Chem. Ges. **12**, 453.

6) Monatshefte **1**, 316. KOENIGS était entré en même temps dans à peu près la même voie. Ber. d. D. Chem. Ges. **13**, 911.

nitrobenzine. En outre un chemin s'est ouvert pour la préparation d'une quinoléine pure, parce que Mr. KOENIGS [1]) reconnut l'acide cinchonique comme un acide quinoléinemonocarbonique.

L'identité de ces quinoléines de provenance diverse avec celle de la cinchonine a été établie plus ou moins décisivement.

Le chloroplatinate de quinoléine de l'hydrocarbostyryle contenait selon Mr. BAEYER [2]) une molécule d'eau de cristallisation; mais il attribue peu de valeur à ce fait, parce que du reste il y a pleine concordance entre sa quinoléine synthétique et celle de la cinchonine (dont on n'avait pas encore remarqué que le chloroplatinate contient de l'eau de cristallisation). En outre Mr. SKRAUP, dans le travail indiqué ci-après, ne trouva le point de fusion du premier chloroplatinate qu'à peu de degrés plus bas que celui de la combinaison platinique préparée avec la quinoléine de l'acide cinchonique.

Mr. KOENIGS [3]) a déclaré sa quinoléine préparée par l'allylaniline identique à celle de la cinchonine, en raison de la similitude de forme des deux chloroplatinates et a préparé un chromate bien cristallisé avec la base obtenue par l'acroléineaniline. A notre connaissance la quinoléine, préparée par la distillation de l'acide cinchonique avec de la chaux vive n'a jamais été comparée avec la base de même composition préparée de la cinchonine au moyen de la potasse caustique; cependant leur origine ne laisse presque pas subsister de doute sur leur identité.

Une ressemblance parfaite avec le premier produit fut démontrée par Mr. SKRAUP [4]) pour la quinoléine préparée selon sa méthode et examinée en détail par lui. Par l'oxy-

---

1) Ber. d. D. Chem: **12**, 97.

2) l. c. p. 1322.

3) KOENIGS. Studiën über die Alkaloïde. p. 50.

4) Monatshefte **2**, 139. Sitzb. d. K. Akad. d. Wiss. Bd. **83** Abth. 2. Febr.

dation avec le permanganate de potassium les deux bases donnérent le même acide, identique au nôtre dont nous parlerons en détail plus loin.

La quinoléine trouvée par Mr. Goldschmiedt et Schmidt [1]) dans le „Stuppfett" (produit provenant du traitement des minérais de mercure dans des fours) se montra identique avec la base de l'acide cinchonique par le point de fusion 203° de la combinaison picrique et par le fait que le chloroplatinate contenait deux molécules d'eau de cristallation. Mr. Kretschy [2]) trouva le même accord entre la base cinchonique et une quinoléine obtenue par la distillation de l'acide cynurénique avec de la poudre de zinc. Le point d'ébullition, la quantité d'eau de cristallisation du chloroplatinate et la matière colorante bleue caractéristique obtenue avec de l'iodure d'amyle et de la lessive de potasse, lui servaient de points de comparaison.

Mr. Boettinger [3]) a encore obtenu de la quinoléine au moyen de l'acide allyluvitonique et Mss. Graebe et Caro [4]) l'ont trouvée comme un produit de dédoublement net de l'acide acridique; mais sans que l'identité de ces bases avec la quinoléine d'autre origine ait été suffisamment établie.

Préparation et propriétés de la Quinoléine et de la Leucoline.

La quinoléine de la cinchonine, que nous avons achetée chez Mr. Trommsdorff, passa dans la distillation de 233°—243°; elle était obtenue par des distillations fractionnées d'une quinoléine brute, préparée avec de la cinchonine pure, dans

1) Monatshefte **2**, 1.
2) Monatshefte **2**, 79.
3) Ber. d. D. Chem. Ges. **13**, 99.
4) Ber. d. D. Chem. Ges. **13**, 2165.

une des plus grandes fabriques de quinine de l'Allemagne, au temps où l'on fabriquait industriellement le bleu de cyanine. Comme cette quinoléine était déjà assez pure, elle fut employée, sans purification ultérieure, à la préparation de l'acide quinoléique; mais la portion au moyen de laquelle nous avons constaté quelques propriétés et qui nous a servi dans la préparation des combinaisons décrites plus loin, ainsi que dans l'oxydation quantitative, a été obtenue à l'état pur pour la plus grande partie au moyen de la combinaison picrique, obtenue de la manière connue: à savoir d'un mélange de solutions alcooliques des deux composants. Cette combinaison lavée avec de l'alcool et décomposée par la soude fournissait la base libre, qui montrait après quelques distillations un point d'ébullition constant. Une plus petite portion fut purifiée au moyen de la combinaison chromique, qui se laisse aisément recristalliser par l'eau et fournit un produit parfaitement pur. La base obtenue par l'une ou l'autre de ces deux méthodes resta incolore pendant plusieurs mois, même conservée dans un flacon à demi rempli, fermé d'un bouchon en verre à l'éméri, et placé à l'abri d'une lumière trop forte [1]).

C'est à la bonté de Mr. le Dr. Dittler de Hoechst a/M. que nous devons une quantité suffisante de leucoline (c'est ainsi que nous nommerons encore pour le moment la quinoléine du goudron de houille). Elle fut purifiée de la manière suivante. La leucoline brute fut traitée avec de l'acide sulfurique; la partie non dissoute fut enlevée par filtration et par extraction avec de la benzine; puis on rendit la liqueur alcaline et on retira la base devenue libre. Après l'avoir séchée, on la soumit à quelques distillations; une partie du produit bouillant de 230—238° fut transformée dans la combinaison picrique, qui fut bien lavée avec de l'alcool, et décomposée; la base libre fut de nouveau soumise à une distillation fractionnée et fournit environ 10%

1) Skraup, Monatshefte 2, 144.

du produit brut en leucoline au point constant d'ébullition. Une autre partie fut purifiée en passant par la combinaison chromique et c'est cette méthode qui donna les meilleurs résultats: ce qui résulte du fait que la leucoline ainsi obtenue resta tout-à-fait incolore pendant plusieurs mois, quoique exposée à la lumière diffuse; nous y reviendrons en parlant du chloroplatinate.

La quinoléine et la leucoline ainsi purifiées ont fourni par l'analyse les chiffres suivants:

I. 0,1945 gr. de quinoléine donnèrent 0,1018 gr. H_2O et 0,5978 gr. CO_2.

II. 0,2634 gr. de leucoline donnèrent 0,1383 gr. H_2O et 0,8099 gr. CO_2.

Calculé pour		Trouvé pour	
C_9H_7Az		I	II
83,7	C	83,8	83,8
5,4	H	5,8	5,8
10,7	Az		

Les points d'ébullition des deux bases se montraient presque identiques. Sous une pression barométrique de 761 m.m. la quinoléine bouillait de $238^1/_4{}^o$—$239^1/_4{}^o$, la leucoline de $239^1/_4{}^o$—$240^3/_4{}^o$; le thermomètre était entièrement plongé dans la vapeur.

C. Gréville Williams [1]) trouva 237,8° pour la quinoléine qu'il avait préparée avec la cinchonine; il ne fait pas mention du point d'ébullition de sa leucoline. Skraup [2]) observa

---

1) Transact. R. Soc. of Edinburg **31**, 381.

2) Monatshefte **2**, 145. Mr. Oechsner de Coninck (Bull. Soc. Chim. **37**, 208) trouve 236—237° pour la quinoléine obtenue par lui de la cinchonine. En vue de sa remarque que ce résultat est conforme à celui de Friese (235.6° corr.) et que le température d'ébullition de la quinoléine, dérivée de la cinchonine, est plus élevée que celle de la quinoléine synthétique, il nous parait nécessaire de faire observer: que le point d'ébullition trouvé par Mr. Friese se rapporte justement à la quinoléine synthétique, préparée suivant la méthode Skraup (voir l'article de Mr. Friese Ber. Deutsch. Chem. Gesell. **14**, 2805). Le point d'ébullition trouvé par Skraup

comme points d'ébullition corrigés sous une pression de 746,8 m.m. pour la quinoléine de synthèse 237,1° et pour celle de l'acide cinchonique 236.6°.

KRETSCHY [1]) donne 240,4°—241,3° sous une pression barométrique de 750,1 m.m. comme point d'ébullition corrigé de la quinoléine de l'acide cynurénique.

La quinoléine et la leucoline attirent très-énergiquement l'eau de l'atmosphère [2]); mais il n'est pas facile d'obtenir des combinaisons pures de cette manière, parce qu'elles semblent se combiner en même temps avec l'acide carbonique [3]). Nous avons obtenu cependant un hydrate à peu près pur en laissant les bases auprès de l'eau dans un espace confiné, jusqu'à ce qu'elles n'augmentassent plus en poids.

1,7204 gr. de quinoléine séchée avec de la potasse caustique et récemment distillée augmentaient dans les conditions décrites de 0,3677 gr. c'est à dire de 21,4%; 2,1687 gr. de leucoline de 0,4825 gr. ou 22,3%. L'augmentation pendant les premières 24 heures d'exposition dans l'espace humide était de 7,5% resp. 5,5% du poids de la base; mais il fallait six semaines avant qu'elle cessât.

Dans l'eau placée auprès des bases sous les cloches on pouvait aisément constater la présence des bases, car elle fournit avec de l'azotate d'argent les aiguilles caractéristiques.

Le calcul donne pour une combinaison avec $1^1/_2$ H_2O une augmentation de poïds de 21,9%.

---

est, comme nous l'avons indiqué dans le texte, 237.1° corr. sous la pression de 746.8 mm. et non 228° (selon Mr. O. de C.), tandis que KOENIGS trouve pour la quinoléine synthétique et celle dérivée de l'acide cinchonique le point d'ébullition à 228°, mais non corrigé et sous la pression de 715 m.m. (Ber. Deutsch. Chem. Gesell. **14**, 99).

1) l. c. p. 80.

2) Selon les expériences de SKALWEIT (Ber. d. D. Chem. Ges. **14**, 1809) la nicotine et la coniine semblent former aussi des hydrates. OUDEMANS a trouvé que la diéthylamine (Verslagen en Mededeelingen der Koninkl. Acad. v. Wetensch. afd. Natuurk. T. XVII 2de Serie) et O. DE CONINCK (Bull. Soc. Chim. **34**, 210) que la lutidine et la collidine sont très-hygroscopiques.

3) HOFMANN observa la même chose avec la coniine (Ber. d. D. Chem. Ges. **14**, 707).

Les produits obtenus se troublent par la chaleur de la main et ont approximativement la composition

$$C_9H_7Az + 1\frac{1}{2}\,H_2O,$$

comme les analyses suivantes le démontrent

I. 0,205 gr. d'hydrate de quinoléine donnèrent 0,1257 gr. H_2O et 0,5741 gr. CO_2

II. 0,2056 gr. d'hydrate de leucoline donnèrent 0,1258 gr. H_2O et 0,5156 gr. CO_2

III. 0,3392 gr. d'hydrate de leucoline donnèrent 24 c.c. d'azote à 7° et sous une pression de 770 m.m.

Calculé pour		Trouvé pour		
$C_9H_7Az + 1\frac{1}{2}\,H_2O$		I.	II.	III.
69,3	C	68,4	68,4	
6,4	H	6,8	6,8	
9,—	Az			8,7

Si l'on abandonne ces hydrates dans un creuset couvert, ils perdent en poids d'abord plus vite, puis lentement. Les chiffres, obtenus par l'analyse des combinaisons restantes font voir très clairement qu'il y a eu perte d'eau; mais ils ne conduisent pas à admettre la formation d'une combinaison simple.

Nous avons remarqué que la lépidine se comporte de la même manière; elle semble donner dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau un hydrate $C_{10}H_9Az + 2\,H_2O$.

Chloroplatinate.

Cette combinaison, qui nous a semblé surtout propre à caractériser les deux bases, fut préparée en mélangeant une solution des bases dans l'acide chlorhydrique faible avec une solution bouillante de chlorure de platine dans l'eau [1]). La

1) Préparé avec du platine purifié selon la méthode de W. v. SCHNEIDER.

dilution du mélange fut telle qu'ils ne se séparaient des cristaux qu'après le refroidissement.

Dans les deux cas il se formait des aiguilles d'une couleur rouge-clair jaunâtre, qui séchées à l'air contenaient toujours deux molécules d'eau de cristallisation. Séchées á 100°—105° elles perdent cette eau en peu d'heures; en les laissant longtemps auprès de l'acide sulfurique, elles donnent aussi comme résidu un sel anhydre. Le produit séché est très hygroscopique; si on le laisse dans un creuset couvert pendant une nuit, il reprend de l'atmosphère ambiante toute la quantité d'eau qu'il avait perdue.

Les chimistes qui ont les premiers examiné la quinoléine et la leucoline ne font pas mention du fait que le chloroplatinate contient de l'eau de cristallisation. Comme nous l'avons indiqué, BAEYER [1]) trouva une molécule d'eau de cristallisation dans le chloroplatinate de sa quinoléine préparée par l'hydrocarbostyryle recristallisée de l'eau. Il analysa cependant un sel séché dans le vide, tandis que nous avons employé le produit séché à l'air [2]).

Les autres savants qui se sont occupés de ce sujet [3]) trouvèrent toujours deux molécules d'eau de cristallisation dans les chloroplatinates de quinoléine de provenance diverse.

Les analyses des chloroplatinates donnèrent les chiffres suivants.

1)	chloroplatinate	de	quinoléine	1,3699 gr.	perdaient	0,0712	gr.	H_2O
2)	„	„	„	0,3119 „	„	0,0163	„	„
3)	„	„	leucoline	0,7756 „	„	0,0369	„	„
4)	„	„	„	0,5451 „	„	0,0279	„	„

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **12**, 1322.

2) En outre nous croyons devoir attacher peu de valeur à une différence dans la quantité d'eau de cristallisation de ces sels, lorsqu'ils ne sont pas préparés exactement de la même manière, depuis qu'il est démontré que la lépidine préparée de la cinchonine, donne aussi un chloroplatinate tantôt anhydre (BAEYER l. c. WEIDEL Monatshefte f. Ch. **3**, 77), tantôt contenant deux molécules d'eau (H. et v. D. Ber. d. D. Chem. Ges. **13**, 1639).

3) SKRAUP, Monatshefte f. Chem. **2**, 145. GOLDSCHMIEDT et SCHMIDT id. **2**, 16. KRETSCHY id. **2**, 81.

Calculé [1]) pour		Trouvé pour			
$PtCl_6H_2(C_9H_7Az)_2 + 2H_2O$		1.	2.	3.	4.
H_2O	5.1	5,2	5,3	4,8	5,1

1) sel séché de quinoléine 1,2987 gr. donnèrent un résidu de platine de 0,3792 gr.
2) „ „ „ „ 0,2956 „ „ „ „ „ „ „ 0,0862 „
3) „ „ „ „ 0,4213 „ „ 0,0955 gr. H_2O et 0,5035 gr. CO_2
4) „ „ „ leucoline 0,2728 „ „ un résidu de platine de 0,0797 gr.
5) „ „ „ „ 0,5172 „ „ „ „ „ „ „ 0,1518 „
6) „ „ „ „ 0,4648 „ „ 0,1196 gr. H_2O et 0,5562 gr. CO_2

Calculé pour		Trouvé pour					
$PtCl_6H_2(C_9H_7Az)_2$		1.	2.	3.	4.	5.	6.
32,4	C			32,8			32,6
2,4	H			2,5			2,9
29,1	Pt	29,2	29,2		29,2	29,4	

Le point de fusion du produit pur de quinoléine se trouva à 226°. Le sel de la leucoline fondait à 218°—220°, quand la base employée dans sa préparation était purifiée au moyen du chromate, à 208°—210° quand elle était obtenue de la combinaison picrique.

Le chloroplatinate ne se laisse pas purifier par une recristallation de l'eau, parce qu'il se détruit en partie ainsi qu'il est démontré d'une part par le point de fusion qui après la recristallation s'est abaissé de quelques degrés, de l'autre parce qu'une solution du sel ainsi obtenu laisse après l'évaporation un résidu contenant un peu trop de platine.

Il est donc impossible de déterminer exactement la solubilité. Avant d'avoir fait cette expérience nous obtînmes des chiffres donnant, comme la solubilité dans l'eau de 8,5° du sel de quinoléine anhydre 1 : 1677 p. d'eau, du sel de leucoline 1 : 1138 p. d'eau. Skraup [2]) qui remarqua le même fait, trouva la solubilité dans l'eau de 11° du chloroplatinate de quinoléine (de cinchonine) 1 : 1478 p. d'eau, celle du produit préparé avec la base synthétique 1 : 1249 p. d'eau.

1) Pt = 194,5.

2) l. c. p. 146.

Dichromate.

C'est à cette combinaison que nous attachons une valeur toute particulière pour la comparaison de la quinoléine avec la leucoline, parce que, comme nous l'avons déjà mentionné, Mr. C. Gréville Williams n'avait pas réussi à préparer cette combinaison à l'état cristallisé avec sa leucoline, quoiqu'il se fût donné beaucoup de peine.

En versant de la quinoléine pure, ou de la leucoline pure, suspendue dans l'eau, dans une solution aqueuse, faible et chaude d'acide chromique (1 part. de base sur $1^1/_2$ d'acide chromique), il se sépare bientôt par le refroidissement des aiguilles plates, rouges. Quand les bases ne sont pas pures le tout prend une couleur sale. On peut aussi préparer cette combinaison avec une solution froide un peu plus concentrée, mais en forme de masses compactes qu'on peut ensuite recristalliser de l'eau chaude en y ajoutant un peu d'une solution d'acide chronique.

Les deux dichromates sont anhydres; ils sont sensibles à la lumière. On peut les sécher à 100° sans décomposition mais en élevant un peu plus la température, on perçoit l'odeur de la quinoléine. En chauffant plus fort ils entrent en fusion, mais en se décomposant avec explosion, comme Mr. C. Gréville Williams l'a déjà remarqué pour le dichromate de la quinoléine.

Voici les analyses de ces combinaisons séchées sur l'acide sulfurique.

1) 0,4091 gr. de dichromate de quinoléine donnèrent 0,1332 gr. Cr_2O_3
2) 0,4281 „ „ „ „ „ „ 0,1324 „ H_2O et 0,7126 gr. CO_2
3) 0,2298 „ „ „ „ leucoline „ 0,0741 „ Cr_2O_3
4) 0,5214 „ „ „ „ „ „ 0,1638 „ H_2O et 0,8636 gr. CO_2
5) 0,5649 „ „ „ „ „ „ 27 Cm^3 Az à 10° et 774 mm. pression.

Calculé pour		Trouvé pour				
$(C_9H_7Az)_2H_2Cr_2O_7$		1.	2.	3.	4.	5.
45,3	C		45,4		45,2	
3,4	H		3,4		3,5	
5,9	Az					5,8
22,4	Cr	22,3		22,4		

Le point de fusion pris dans un tube capillaire fut trouvé pour les deux combinaisons à 164°—167°.

Comme il nous semblait que ces sels étaient plus propres à une détermination de la solubilité que les chloroplatinates, nous avons cru de devoir chercher cette solubilité.

118,577 gr. d'une solution saturée aqueuse du sel de quinoléine de 10,5° donnèrent par l'évaporation un résidu de 0,4196 gr. et par la calcination 0,1437 gr. de Cr_2O_3.

134,291 gr. d'une solution du sel de leucoline donnèrent dans les mêmes circonstances 0,5266 gr. de résidu et 0,1725 gr. de Cr_2O_3. Le calcul donne, en partant du Cr_2O_3 pour la solubilité du dichromate de quinoléine une partie du sel sur 274,5 p. d'eau et pour le sel de la leucoline 1 p. sur 253,6 p. d'eau.

Les solutions étaient préparées en agitant longtemps à l'abri de la lumière un excés du sel avec de l'eau de 45° et en les laissant en repos pendant la nuit.

En opérant ainsi nous avons évité, ce nous semble, une décomposition des sels. Le dichromate de quinoléine obtenu par l'évaporation de la solution laissait 33,4% de Cr_2O_3 par la calcination, celui de la leucoline 32,8%; la théorie exige 32,7. La partie non dissoute des deux sels avait un point de fusion de quelques degrés plus bas qu'auparavant et contenait la quantité exacte de chrome.

Picrate.

Les picrates de quinoléine et de leucoline sont obtenus facilement de manière connue et ne montrent aucune différence dans leurs propriétés extérieures. Le sel de quinoléine fond à 202—204°, celui de leucoline à 200—203°. Ces deux points de fusion se rapportent à des sels, qui ont été recristallisés plusieurs fois. Cela peut se faire de l'alcool ou de la benzine ou, comme notre expérience nous l'a montré, avec de meilleurs résultats et sans décomposition notable, de l'eau. Avant la purification le point de fusion est de quelques degrés de moins.

Pour faire disparaître tout doute concernant l'identité des deux chloroplatinates mentionnés plus haut, nous avons séparé les bases de ces sels et nous en avons préparé les picrates, qui montraient les points de fusion cités tout à l'heure.

Comme nous l'avons déjà mentionné Goldtschmiedt et Schmidt [1]) ont trouvé à 203° le point de fusion du picrate, qu'ils préparaient avec la quinoléine de l'acide cinchonique et avec la base synthétique de Skraup, tandis que le picrate préparé avec la quinoléine, séparée du „Stuppfett", fondait à 194°; ce point de fusion fut cependant trouvé à 203°, lorsque la base séparée du chloroplatinate de cette quinoléine fut employée pour la préparation du picrate.

Combinaison avec l'azotate d'argent.

On connaît la facilité avec laquelle la quinoléine donne des combinaisons avec divers sels métalliques [2]). Nous avons trouvé que la quinoléine, de même que la leucoline, se

---

1) Monatshefte f. Chem. **2**, 18.

2) H. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **131**, 112.

combine avec l'azotate d'argent en formant un produit cristallisé. On l'obtient en mélangeant les bases divisées dans l'eau chaude avec une solution neutre et faible d'azotate d'argent; par le refroidissement il se forme des aiguilles blanches un peu sensibles à la lumière, fondant au bain marie. Séchées sur l'acide sulfurique elles furent analysées et les chiffres obtenus conduisirent à la formule $(C_9H_7Az)_2\,AgAzO_3$.

1) 0,4998 gr. de combinaison quinoléique donnèrent 0,1223 gr. Ag
2) 0,4974 „ „ „ „ „ 0,1519 „ H_2O
0,9308 gr. CO_2 et 0,1254 gr. Ag
3) 0,4998 „ „ „ leucolique donnèrent 0,1218 gr. Ag
4) 0,5648 „ „ „ „ „ 0,1466 „ H_2O
0,8666 gr. CO_2 et 0,1150 gr. Ag

Calculé pour $(C_9H_7Ag)_2\,AgAzO_3$		trouvé pour 1.	2.	3.	4.
50,5	C		51		50,9
3,3	H		3,4		3,5
25,2	Ag	24,5	25,2	24,4	24,8

Les expériences décrites dans les pages précédentes [1]) semblent démontrer qu'il y a dans le goudron de houille une leucoline identique à la quinoléine obtenue de la cinchonine. L'oxydation des deux bases avec le permanganate de potassium en solution alcaline se montre en accord avec ce point de vue; car elle produit le même acide quinoléique (voyez la seconde partie de ce mémoire). Cependant nous voulons déjà maintenant indiquer que nous n'avons pas

1) Nous avons aussi essayé de préparer la nitroquinoléine selon les indications de M. Koenigs (Studiën über die Alkaloïde). Mais nous n'avons pas réussi, en suivant sa méthode, à obtenir avec la quinoléine cinchonique un rendement tel que nous ayons osé y sacrifier la petite quantité de leucoline qui nous restait.

réussi jusqu'ici à obtenir de notre leucoline la cyanine, selon les indications de Mr. Gréville Williams [1]), quoiqu'elle se forme avec la plus grande facilité de la quinoléine. Nous tâcherons d'éclaircir ce point par de plus amples recherches, mais pour le moment nous croyons devoir nous en tenir à l'opinion qu'il y a dans le goudron de houille une base identique à la quinoléine cinchonique.

La suite au prochain numéro.

---

1) Jahresbericht **1860**, 735.

Sur les lois qui régissent la variation du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous l'influence des acides.

PAR A. C. OUDEMANS JR.

Depuis quelques années je me suis occupé de la détermination du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes du quinquina sous la forme de sel divers et sous l'influence d'un excès d'acide, tant minéral qu'organique.

Au début de mes recherches je ne pouvais disposer que d'une quantité suffisante des bases plus communes, la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine; plus tard j'ai eu l'occasion d'étendre mes études sur les bases découvertes par Mr. O. HESSE et désignées par lui sous le nom de quinamine et conquinamine.

Mon intention primitive était de trouver une méthode facile et pratique pour doser la quantité de chacun des alcaloïdes dans un mélange des diverses bases. Bien que je n'aie atteint mon but qu'à demi, je me suis trouvé amplement recompensé de mes travaux pénibles et souvent ennuyeux parce que, en rassemblant les faits observés, je découvris quelques régularités remarquables, qui me semblent pouvoir être énoncées sous la forme de quelques lois assez simples.

Je me permets de communiquer ici un resumé de mes travaux et les déductions que je crois pouvoir en tirer, d'autant plus que successivement mes vues concernant cette matière se sont considérablement élargies.

Afin de me placer dans des conditions identiques en comparant entre eux les pouvoirs rotatoires spécifiques des bases sous l'influence de divers acides minéraux et organiques je me suis servi de la méthode suivante.

Dans un petit matras jaugé et portant un trait très fin indiquant un volume de 20 C.C. à la temperature de 16° C. je dissolvais une molécule de l'alcaloïde, exprimée en milligrammes, dans une quantité d'acide qui dans la première expérience était juste suffisante et dans les expériences suivantes allait toujours croissant jusqu'à une limite quelconque, dépendant de la manière dont se comportait la base ; puis j'étendais la liqueur jusqu'à un volume de 20 C.C. mesuré à la température de 16° C. et je déterminais le p. r. s. à l'aide du polaristrobomètre pour la raie D du spectre solaire [1]). En certains cas je substituais à cette méthode une autre consistant dans l'emploi d'une quantité de sel cristallisé, contenant la proportion voulue de matière active.

A un point de vue théorique les valeurs qu'on obtient de cette manière, ne représentent pas le p. r. s. véritable. En effet Mr. LANDOLT [2]) a montré par des recherches soigneuses sur quelques substances, dont le p. r. s. pouvait être déterminé sous l'état pur et isolé, que celui-ci varie successivement par la dissolution dans un liquide quelconque, que cette variation dépend de la température, de la nature du liquide et du degré de concentration et que par conséquent pour tirer des conclusions justes et rigoureuses des faits observés, il faudrait toujours comparer entre eux les p. r. s. comme ils se montrent dans les substances pures,

---

1) Voir pour les détails: Natuurkundige verhandelingen van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, T. XVI 1875. Verslagen en mededeelingen der K. A. v. W. te Amsterdam Afdeeling Natuurkunde 2de Série. T. 12 p. 257 et T. 14 p. 360. Archives Neerlandaises X 193, XIII 356, XV 155. Ann. der Chem. u. Pharmacie **182**, 33; **197**, 48; **209**, 38.

2) Ann. der Chemie u. Pharmacie, **189**, 241 et. s.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

sans qu'elles soient dissoutes dans un liquide. Malheureusement cette condition dans la plupart des cas est impossible à réaliser, principalement parce que les phénomènes de polarisation circulaire dans les substances cristallisées sont troublés par des phénomènes de polarisation rectiligne. Il est vrai, qu'en étudiant la dissolution d'une matière active dans divers état de concentration, on peut déduire des faits observés, une formule qui permet de calculer le p. r. s. de la substance isolée et que la valeur obtenue se rapprochera d'autant plus de la valeur réelle, qu'on aura fait des observations sur des dissolutions plus concentrées et qu'on aura varié les liquides qui ont servi de dissolvant.

Dans le cas spécial des alcaloïdes ce détour en général n'est pas même appliquable, puisque la plupart des sels se dissolvent mal dans l'eau et même dans l'alcool, l'éther, le chloroforme etc.; on est donc contraint, si l'on veut se mettre autant que possible dans des conditions identiques d'étudier des solutions assez étendues.

Mes premières recherches étant antérieures à celles de Mr. Landolt, il n'est que naturel, que je n'ai pas eu égard aux remarques de ce chimiste sur la vraie signification du p. r. s. et je suppose, que si j'avais suffisamment pénétré l'effet de la dilution sur le p. r. s., je n'aurais pas eu le courage d'aborder un sujet qui m'a occupé depuis des années et n'a pas cessé de m'intéresser vivement.

Heureusement, comme on va voir, dans le cas spécial des alcaloïdes, il semble *ou* que l'effet de la dilution n'est pas assez considérable pour cacher les lois qui régissent la variation du p. r. s. sous l'influence des acides, *ou* qu'il s'y fait sentir, de la même manière et au même degrè dans les solutions diverses que j'ai étudiées. En effet il me semble irrationel d'attribuer au hasard les régularités que j'ai trouvées durant le cours de mes études.

Après ce préambule je me propose d'entrer en matière et de décrire les phénomènes observés par moi dans la détermination du p. r. s. des bases du quinquina.

Remarquons d'abord, que des six alcaloïdes que j'ai examinés, il y en a deux qui sont monoacides, savoir la quinamine et la conquinamine. Cela ressort clairement des résultats obtenus par l'analyse des sels divers, notamment du chloroplatinate, correspondant à la formule $2\,(\overset{+}{Ch}.\,ClH) + PtCl_4$. Les autres bases plus connues sont diacides et forment avec l'acide chloroplatinique des sels de la formule $\overset{+}{Ch}, 2\,HCl + PtCl_4$. Elles forment deux séries de sels, dont la quantité d'acide, calculée d'après 1 molécule de la base, sont entre elles comme 1 à 2.

En premier lieu je traiterai des bases monoacides, parce que la loi déduite des observations sur le p. r. s. de ces corps est très simple.

Bases monoacides (quinamine, conquinamine).

Il va sans dire, que pour pouvoir étudier l'influence des acides (dilués d'eau) sur les bases nommées ci-dessus, il faut les choisir tels, qu'ils forment avec elles des sels assez solubles et qu'ils n'aient pas eux-mêmes de pouvoir rotatoire.

Par cette raison j'étais contraint en étudiant la quinamine d'exclure l'acide bromhydrique, perchlorique et tartrique et en faisant des recherches sur le p. r. s. de la conquinamine de laisser de côté l'acide azotique, chlorique, perchlorique et tartrique.

Il en est de même avec les solutions alcooliques; mais comme j'ai cru devoir me borner en premier lieu à une étude plus approfondie des solutions aqueuses je n'ai examiné que quelques sels neutres en solution alcoolique; en outre je craignais que l'addition d'un excès d'acide à un liquide alcoolique pourrait amener des effets secondaires, qui troubleraient l'influence de l'acide lui-même sur le p. r. s. de la base.

On trouvera réunies dans les tableaux suivants les valeurs, que j'ai obtenues pour le p. r. s. des deux bases monoacides dans des circonstances très-différentes.

QUINAMINE
(acides en solution aqueuse).

Nombre des moléc. d'acide sur 1 moléc. d'alcaloïde.	ClH	AzO_3H	ClO_3H	$C_2H_4O_2$	CH_2O_2	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3 [1]
1/2	—	—	—	—	—	+115.6°	+116.8°	—
1	+114.4°	+116.5°	+116.1°	+116.2°	+114.7°	116.4	118.1	+117.3°
1 1/2	—	—	—	—	—	116.8	—	—
2	117.6	116.8	116.0	116.6	117.2	116.4	117.5	117.2
3	116.9	117.7	—	116.9	—	—	—	—
3 1/2	—	—	—	—	—	116.3	—	—
4	117.1	117.0	117.2	117.5	117.5	—	117.2	116.6
5	—	—	—	118.0	—	116.5	—	—
6	—	—	—	—	—	—	117.2	—
7	117.3	116.7	—	—	—	—	—	—
8	—	—	116.3	—	—	—	—	116.7
10	117.0	—	—	118.0	116.5	116.6	116.8	—
12	—	114.8	—	—	—	—	—	—
15	—	—	115.2	—	—	—	—	—
20	115.9	114.4	—	117.9	116.8	114.9	—	116.2
30	112.8	—	—	—	—	111.3	—	—
40	108.2	—	—	117.9	—	—	—	—
60	—	—	—	—	116.6	—	—	—

Sels de quinamine en solution alcoolique.

Noms des sels.	Poids du sel sur 100 C.C. de liquide.	$(\alpha)_D$ observé sur le sel.	$(\alpha)_D$ calculé pour la quinamine isolée.
Azotate	1 —1.9 Gr.	+109.2°—109.6°	+131.3°—131.8°
Perchlorate	0.7—2.1 „	+ 99.3°—101.8°	+131.2°—134.3°
Hydroiodate	1 —2.3 „	+ 92.5°— 95.8°	+130.3°—135.3°

1) Il me fut impossible de dissoudre la quinamine en employant 1/3 ou 2/3 de moléc. d'acide orthophosphorique, pas même en chauffant la liqueur.

CONQUINAMINE.

(Acides en solution aqueuse).

Nombre des molée. d'acide sur 1 molée. d'alcaloïde.	ClH	BrH	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3
1/2	—	—	—	—	+228.5°	+227.5°	—
1	+226.3°	+228.3°	+226.3°	+228.3°	+229.1	+228.0	+227.0°
2	226.8	228.4	227.8	228.4	229.2	228.0	—
3	—	—	—	—	—	—	228.9
4	227.8	227.8	227.2	229.0	227.9	227.5	—
5	—	—	—	—	—	—	227.9
8	226.9	—	—	—	—	—	227.9
9	—	—	—	—	—	227.2	—
10	—	—	227.1	228.8	227.2	—	—
20	225.8	—	226.8	228.4	—	—	—

Sels de conquinamine en solution alcoolique.

Noms des sels.	Poids de sel sur 100 C.C. de liquide.	$(\alpha)_D$ observé sur le sel.	$(\alpha)_D$ calculé pour la conquinamine isolée.
Hydrobromate	1.2—2.0 Gr.	+182.7°—181.0°	+230.0°—228.1°
Hydroiodate	1.0—2.2 „	162.8°—162.9°	+229.5°—229.6°
Azotate	1.27 „	+190.0°	+228.6°
Chlorate	0.9 „	+184.0°	+234.0°
Perchlorate	0.7—1.47 „	+175.4°—175.0°	+231.8°—231.4°
Formiate	0.9—1.8 „	+195.8°—193.0°	+224.7°—222.6°
Acetate	0.9—1.8 „	+181.0°—179.0°	+215.8°—213.5°
Oxalate	1·0—1.5 „	+163.0°—162.6°	+200.6°—200.2°

En comparant les résultats obtenus dans les expériences avec des liqueurs aqueuses, il est aisé de constater les faits suivants :

1°. Quand on ajoute à une des deux bases monoacides une quantité juste suffisante pour la saturer et pour en former un sel neutre, on obtient pour le p. r. s. de la base une valeur, qui est sensiblement la même pour tous les acides employés. Les acides organiques les plus faibles

(comme l'acide acétique) diffèrent très-peu sous ce rapport des acides minéraux les plus forts (comme l'acide chlorique et l'acide perchlorique).

2°. En faisant croître successivement la proportion d'acide, on observe d'abord une faible augmentation et puis une diminution lente et successive du p. r. s.; il y a pour chacun des acides un maximum du p. r. s. Ce maximum est bientôt atteint, quand on dépasse l'état de neutralité. On voit en effet, qu'il se montre dans les solutions contenant 2—4 molécules d'acides sur 1 molécule de la base; quelquefois même le maximum coincide avec le p. r. s. de la base, comme il se manifeste dans les sels neutres. Les différences entre les deux valeurs sont en général petites. Quant aux écarts entre les maxima, correspondants aux acides divers ils ne surpassent pas le chiffre de 1.1% de la valeur totale dans la quinamine et de 0.6% dans la conquinamine, comme on peut s'en assurer en jetant un coup d'oeil sur les tableaux suivants [1]).

QUINAMINE.

Noms des acides.	P. R. S. observé dans les sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	+ 114.4°	+ 117.6°
„ azotique	116.5	117.7
„ chlorique	116.1	117.2
„ acétique	116.2	118.0
„ formique	114.7	117.5
„ sulfurique	116.4	116.8
„ oxalique	118.1	118.1
„ phosphorique	—	117.3

1) Je me permets de remarquer ici, que la quinamine et la conquinamine ne sont pas les seuls alcaloïdes monoacides, qui, quant à la variation de leur p. r. s. sous l'influence des acides, suivent des lois si simples. En effet selon les recherches faites par un de mes élèves de laboratoire les phénomènes observés dans les deux bases monoacides du quinquina se reproduisent dans la brucine, la strychnine, la morphine et la codeine. Ces recherches ne sont pas encore publiées. J'en fais mention pour assurer à l'auteur son droit de priorité.

CONQUINAMINE.

Noms des acides.	P. R. S. observé dans les sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	+ 226.2°	+ 227.8°
„ bromhydrique	228.3	228.8
„ formique	226.3	227.8
„ acétique	228.2	229.0
„ sulfurique	228.5	229.2
„ oxalique	227.5	228.0
„ phosphorique	—	228.9

La détermination du p. r. s. des bases monoacides, tel qu'il se montre dans la solution des sels dans l'alcool absolu donne un résultat, différant de celui que donne l'examen des sels en solution aqueuse, mais qui mérite l'attention parce qu'il nous rappelle quelques phénomènes observés dans les bases diacides. On peut formuler ce résultat de la manière suivante:

Le pouvoir rotatoire spécifique des bases monoacides, comme il se montre dans les solutions alcooliques également concentrées des sels est sensiblement le même tant que la base est unie à un acide minéral et fort. Si au contraire elle est combinée à un acide organique et faible on obtient pour le p. r. s. des valeurs moindres qui diffèrent entre elles dans des limites assez étendues.

Bases diacides.

(*Quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine*).

Voyons maintenant comment se comportent sous les mêmes circonstances les quatre bases diacides, représentant les alcaloïdes mieux connus du quinquina.

Pour mettre le lecteur en d'état d'en juger, je réunirai

dans des tableaux synoptiques les p. r. s. des bases, tels que je les ai observés dans les sels basiques et neutres [1]), et dans les cas où les bases étaient mises en solution dans un excès d'acide, dilué d'eau.

QUININE.

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre des moléc. d'acide sur 1 moléc. d'alcaloïde.	ClH	AzO_3H	ClO_3H	ClO_4H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3
1	-200.2°	—	—	—	—	—	-278.2°	—	—
1 1/2	—	—	—	—	—	—	278.8	—	—
2	279.2	-284.2°	-283.8°	-286.2°	-172.6°	-191.1°	277.5	-286.5°	-269.7°
2 1/4	—	—	—	—	—	—	—	—	-275.6
2 1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	-278.6
3	278.5	284.2	285.7	288.3	208.8	206.9	—	271.7	278.9
3 1/2	—	—	—	—	—	—	277.3	—	—
4	276.4	—	—	287.6	238.8	—	—	—	280.0
5	—	281.2	283.3	—	252.5	227.4	276.0	270.9	277.9
6	272.8	—	—	—	259.7	—	—	—	275.2
7	—	—	—	286.4	—	—	—	—	—
7 1/2	—	—	—	—	—	—	273.7	—	—
8	—	280.2	281.9	—	269.4	242.8	—	267.8	—
10	270.2	—	—	—	274.4	—	272.9	266 1	—
12	—	275.1	—	—	277.4	—	—	—	—
14	—	—	279.8	—	277.4	257.9	—	—	—
17	—	—	—	—	279.9	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	262.3	—	—	—
20	—	—	—	—	279.2	—	—	—	—
24	—	—	—	—	279.5	271.4	—	—	—
28	—	—	—	—	280.6	275.5	—	—	—
32	—	—	—	—	—	275.5	—	—	—
33	—	—	—	—	280.6	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	276.8	—	—	—
40	—	—	—	—	—	276.4	—	—	—
48	—	—	—	—	—	276.9	—	—	—
64	—	—	—	—	—	278.9	—	—	—
80	—	—	—	—	—	276.1	—	—	—
104	—	—	—	—	—	273.8	—	—	—

1) J'appelle sels basiques les combinaisons d'une molécule de la base diacide avec 1 molécule d'un acide monobasique ou avec 1/2 mol. d'un acide bibasique et sels neutres les combinaisons d'une molécule d'alcaloïde diacide avec 2 moléc. d'un acide monobasique ou avec 1 moléc. d'acide bibasique.

Sels de quinine en solution alcoolique.

Nom des sels.	Poids du sel sur 100 C.C. du liquide.	$(\alpha)_D$ observé sur le sel.	$(\alpha)_D$ calculé pour la quinine isolée.
Sulfate + $(Ch_2).SH_2O_4 + 7^1/_2 H_2O$	1.3—2.0 Gr.	-155.2—158.4°	-211.0—214.4°

QUINIDINE.

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre des moléc. d'acide sur 1 moléc. d'alcaloïde.	ClH	AzO_3H	ClO_3H	ClO_4H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3
1	+233.6°	—	—	—	+236.3°	—	+315.5°	+278.9°	—
$1^1/_4$	—	—	—	—	—	—	321.9	296.1	—
$1^1/_2$	—	—	—	—	—	—	321.8	305.4	—
2	322.0	+322.5°	+326.2°	—	286.2	+248.6°	—	315.5	+321.8°
$2^1/_4$	326.0	327.8	—	+332.5°	—	=	—	—	323.7
$2^1/_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$2^1/_2$	326.1	329.3	327.7	—	298.8	258.0	321.2	316.4	—
3	325.2	328.3	—	333.0	308.9	263.9	—	316.3	324.6
$3^1/_2$	—	—	—	—	312.6	—	—	316.2	—
4	—	—	329.1	333.7	—	273.2	—	—	324.8
$4^1/_2$	—	—	—	—	316.7	—	—	—	—
5	321.2	323.5	—	332.0	—	280.3	320.5	—	324.0
6	—	—	327.6	—	321.5	286.7	—	—	—
7	—	—	—	—	—	290.6	—	—	—
8	—	—	325.4	—	323.7	—	—	—	322.8
9	—	—	—	—	—	297.4	—	—	—
10	315.0	319.3	—	—	323.4	—	316.9	—	—
12	—	—	—	—	—	303.3	—	—	—
15	—	—	—	—	—	307.1	—	—	—
18	—	—	—	—	—	309.7	—	—	—
20	305.6	313.5	—	—	325.8	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	312.2	—	—	—
25	—	—	—	—	—	313.2	—	—	—
30	—	—	—	—	—	314.7	—	—	—
40	—	—	—	—	325.1	318.3	—	—	—
50	—	—	—	—	—	318.2	—	—	—
60	—	—	—	—	324.1	318.4	—	—	—
70	—	—	—	—	—	318.0	—	—	—

Sels de quinidine en solution alcoolique.

Noms des sels.	Poids du sel sur 100 C.C. du liquide.	$(\alpha)_D$ observé sur le sel.	$(\alpha)_D$ calculé pour la quinidine isolée.
Sulfate + $(Ch)_2SH_2O_4 + 2\ H_2O$	2.8 Gr.	+ 211.5°	+ 255.2°
Azotate + Ch. AzO_3H	2.17 „	+ 199.3	+ 232.6
Hydrochlorate + Ch_2. $HCl + 2\ H_2O$	2.0 „	+ 199.4	+ 244.1

CINCHONINE.

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre des molée. d'acide sur 1 molée. de d'alcaloïde.	ClH	BrH	AzO_3H	ClO_3H	ClO_4H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3
1/2	—	—	—	—	—	—	—	+204.2°	—	—
1	+201.0°	—	+191.7°	—	—	—	—	255.7	+234.3°	—
1 1/4	—	—	—	—	—	—	—	258.4	241.1	—
1 1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+213.3°
1 1/2	—	—	—	—	—	—	—	258.1	247.8	226.6
1 3/5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	234.5
1 4/5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	243.9
2	254.1	+253.4°	253.9	+262.2°	+251.4°	+242.2°	+217.3°	258.7	252.5	—
2 1/4	—	—	—	—	259.6	—	—	—	—	—
2 3/5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	256.6
2 1/2	259.0	256.1	257.3	—	261.1	243.9	—	258.1	253.9	259.0
3	258.7	256.1	257.8	262.0	—	245.6	218.5	—	—	—
3 3/5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	258.5
4	257.7	255.8	254.6	262.5	262.1	250.7	225.3	—	253.7	—
4 1/5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	258.9
5	—	—	—	—	—	—	—	257.1	252.3	—
6	255.3	251.8	252.1	—	262.7	256.6	232.6	—	—	259.0
8	—	—	—	262.1	—	258.1	—	—	—	—
10	252.1	246.9	251.8	261.1	—	257.8	236.8	—	250.6	—
11	—	—	—	—	—	—	240.1	—	—	—
12	—	—	—	259.1	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	258.5	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	245.0	—	—	—
20	246.0	—	—	—	—	258.9	247.4	—	—	—
23 1/5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	255.9
30	—	—	—	—	—	—	250.5	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	249.7	—	—	—
45	—	—	—	—	—	257.9	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	249.7	—	—	—
92	—	—	—	—	—	254.0	—	—	—	—

Sels de cinchonine en solution alcoolique.

NOMS DES SELS.	Concentration *s* de la solution [1]).	$(\alpha)_D$ observé sur le sel.	$(\alpha)_D$ calculé pour la cinchonine isolée [2]).
Sulfate $(\overset{+}{Ch})$, $SO_4H_2 + 2\ H_2O$	0.023—0.045°	+ 190.8—191.3°	+ 239.9—234.8°
Hydrochlorate $\overset{+}{Ch}$. $ClH + 2\ H_2O$	0.022—0.039	+ 167.0—165.1	+ 208.4—205.9
Azotate $\overset{+}{Ch}$. $AzO_3H + \frac{1}{2}\ H_2O$	0.020	+ 172.2	+ 214.1

CINCHONIDINE.

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre des molécules d'acide sur 1 molécule d'alcaloïde.	ClH	NO_3H	ClO_3H	ClO_4H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3
1	-123.8°	-127.5°	—	—	—	—	—	—	—
$1^1/_4$	—	—	—	—	—	—	-179.8°	—	—
$1^1/_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	-150.2°
$1^1/_2$	—	—	—	—	—	—	179.9	-167.6°	—
$1^2/_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	167.4
2	174.4	173.8	-182.3°	-181.9°	-157.0°	-136.1°	179.6	173.3	176.4
$2^1/_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	179.1
$2^1/_2$	—	—	—	—	—	141.5	179.8	177.3	—
$2^2/_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	179.4
3	175.6	177.5	183.4	183.0	163.7	146.6	—	177.5	180.0
$3^1/_2$	—	—	—	—	—	—	179.5	—	—
4	—	175.5	181.6	182.1	170.2	151.1	—	176.5	—
5	—	—	—	—	—	156.2	177.7	175.3	179.1
6	174.1	173.5	180.4	180.2	174.6	—	—	—	—
$6^2/_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	178.5
$7^1/_2$	—	—	—	—	—	162.1	—	171.9	—
8	171.6	—	—	179.1	175.6	—	—	—	—
9	—	171.5	179.1	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	175.5	165.2	176.4	169.7	—
12	—	—	—	—	—	166.0	—	—	—
13	—	—	—	178.5	—	—	—	—	—
14	167.1	166.4	178.3	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	175.8	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	169.0	—	—	—
20	163.4	161.2	176.0	177.3	—	169.7	—	—	—
25	—	—	—	—	177.9	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	172.2	—	—	—
40	—	—	—	—	176.0	172.9	—	—	—
60	—	—	—	—	—	173.8	—	—	—
76	—	—	—	—	—	172.2	—	—	—

Sels de cinchonidine en solution alcoolique.

NOMS DES SELS.	Poids du sel sur 100 C.C. de liquide.	$(\alpha)_D$ observé sur le sel.	$(\alpha)_D$ calculé pour la cinchonidine isolée.
Hydrochlorate $C_{19}H_{22}Az_2O, HCl + H_2O$	1.75—3.1 Gr.	- 99.9—96.2°	- 118.4—114.1
Azotate $C_{19}H_{22}Az_2O, AzO_3H + H_2O$	1.8 „	- 103.2°	- 131.7°
Sulfate $(C_{19}H_{22}Az_2O)_2, SH_2O_4 + 6 H_2O$	1.7—1.9 „	- 118.7°	- 160.7°

Si l'on compare les résultats obtenus pour les bases diacides avec ceux, qu'ont donnés les recherches sur les bases monoacides, on voit que la loi suivant laquelle varie le p. r. s. des bases diacides est beaucoup plus difficile à trouver. Cependant je crois qu'en se rendant compte des diverses circonstances, pouvant modifier une loi, qui, ainsi qu'on a pu le voir dans les bases monoacides, doit être assez simple, on peut avec une grande probabilité, donner l'explication des anomalies et des écarts qu'on observe dans les bases diacides.

Pour fixer les idées, j'indiquerai les principales différences entre le caractère et la marche de la variation dans les deux classes de bases que j'ai examinées.

1°. Quand on unit, en la dissolvant dans une quantité suffisante d'acide, dilué d'eau, 1 molécule d'une base diacide à 2 mol. d'un acide monobasique ou à 1 moléc. d'un acide bibasique (proportions nécessaires pour former un sel neutre) on obtient pour le p. r. s. des valeurs, qui diffèrent beaucoup entre elles. On voit que sous l'influence des acides

---

1) Ces expériences étaient exécutées en déterminant la densité de la solution et en faisant le calcul d'après la formule $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{s.l.d.}$.

2) Les nombres dans cette colonne sont obtenus en prenant pour la cinchonine la formule $C_{19}H_{22}Az_2O$.

anorganiques et forts le p. r. s. est beaucoup plus grand que sous celle des acides faibles et organiques. Les bases diacides se distinguent par ce caractère des bases monoacides.

Je signalerai ici le fait curieux, que l'acide phosphorique, qui d'ailleurs parmi les acides minéraux montre souvent un caractère tout spécial, ressemble beaucoup plus quant à son influence sur le p. r., aux acides organiques qu'aux acides minéraux. Il est à remarquer, que pour mettre en dissolution les alcaloïdes du quinquina dans l'acide phosphorique, on n'y réussit qu'en employant une quantité beaucoup plus grande que celle qui serait nécessaire selon la basicité connue de l'acide et même que celle, qu'il faudrait ajouter si on le considérait comme bibasique.

2°. Si à une molécule des bases diacides, on ajoute une quantité toujours croissante d'acide, on voit que le p. r. s. de la base augmente jusqu'à une certaine limite, puis diminue successivement, comme dans le cas des bases mono-acides. Quant on compare entre eux les maxima du p. r. s., on constate qu'ils diffèrent pour les acides divers, mais que la différence est beaucoup plus petite que celle qu'on observe en comparant les p. r. s. des sels neutres.

En ajoutant à la base un acide faible, comme l'acide acétique, oxalique ou formique il faut souvent en employer une assez grande quantité (par exemple 60 moléc. d'acide acétique pour 1 moléc. de cinchonidine) pour atteindre le maximum du p. r. s. de la base, tandis qu'au contraire l'addition de 3 ou 4 molécules d'un acide fort, comme l'acide chlorique ou perchlorique, suffit pour arriver à ce terme.

3°. Le p. r. s. des bases diacides comme il se montre dans les solutions des sels basiques est de beaucoup inférieur à celui qui se manifeste dans les sels neutres. Pour la même base les valeurs du p. r. s. semblent être environ les mêmes dans les sels basiques divers [1]). Je n'insiste pas

---

1) Parmi les quelques sels, que j'ai examinés, l'azotate de cinchonine

sur cette concordance, puisque le nombre des sels examinés est trop petit pour déduire quelque conclusion générale de leur p. r. s.

4°. Les p. r. s. des bases diacides comme ils se montrent dans les solutions alcooliques des sels basiques varie dans des limites assez étendues.

Avant de hasarder une explication des écarts considérables entre les p. r. s. des bases diacides sous l'influence d'une quantité variable du même acide, je donnerai ici quelques tableaux, qui faciliteront la comparaison des valeurs pour les p. r. s. que nous discuterons bientôt.

QUININE.

Noms des acides.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels basiques.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels neutres.	Maximum du P. R. S.
ClH	- 200.2°	- 279.2°	- 279.2°
AzO_3H	—	284.2	284.2
ClO_3H	—	283.8	285.7
ClO_4H	—	286.2	288.3
CH_2O_2	—	172.6	280.6
$C_2H_4O_2$	—	191.1	278.9
SO_4H_2	—	278.2	278.8
$C_2H_2O_4$	—	268.5	271.9
PO_4H_3	—	—	280.0

fait exception. Je crois cependant que cette exception n'est qu'apparente. En effet la valeur du p. r. s. de la cinchonine dans ce sel a été calculée d'après la formule $C_{19}H_{22}Az_2O$, $AzO_3H + \frac{1}{2} H_2O$, qui me semble peu probable ; si dans la composition il entrait une entière mol. d'eau, la valeur calculée pour le p. r. s. de la base s'accorderait beaucoup mieux avec celle qui a été déduite du chlorhydrate et du sulfate. C'est une question que je me propose d'éclaircir bientôt.

On s'étonnera peut-être que mes observations sur le p. r. s. des bases diacides sont si défectueuses en comparaison de celles que j'ai faites sur leur p. r. s. sous la forme de sels neutres. Cette négligence s'expliquera, si je mentionne que l'idée, qu'il pourrait y avoir un rapport simple entre les p. r. s. des bases diacides dans les sels basiques, ne m'est venue que dans ces derniers temps. J'espère pouvoir bientôt élucider cette question par de nouvelles recherches.

QUINIDINE.

Noms des acides.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels basiques.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels neutres.	Maximum du P. R. S.
ClH	+ 233.6°	+ 322.0°	+ 326.1°
AzO_3H	—	322.5	329.3
ClO_3H	—	326.2	329.1
ClO_4H	—	332.5 [1])	333.7
CH_2O_2	236.3	286.2	325.8
$C_2H_4O_2$	—	248.6	318.4
SO_4H_2	—	315.5	321.9
$C_2H_2O_4$	—	278.9	316.4
PO_4H_3	—	—	324.8

CINCHONINE.

Noms des acides.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels basiques.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels neutres.	Maximum du P. R. S.
ClH	+ 201.0°	+ 254.1°	+ 259.0°
BrH	—	253.4	256.1
AzO_3H	191.7	253.9	257.8
ClO_3H	—	262.2	262.5
ClO_4H	—	251.4 [2])	262.7
CH_2O_2	—	242.2	258.9
$C_2H_4O_2$	—	217.3	250.5
SO_4H_2	204.2	255.7	258.9
$C_2H_2O_4$	—	234.3	253.9
PO_4H_3	—	—	259.0

1) Cette valeur n'est pas strictement exacte puisqu'elle se rapporte à $2^1/_4$ mol. d'acide. Elle différera d'ailleurs peu de la valeur réelle.

2) J'ai raison de croire qu'il y a ici une erreur et que cette valeur est trop faible. Je remarque que pour $2^1/_4$ mol. d'acide, la valeur est déjà de 259.6°.

CINCHONIDINE.

Noms des acides.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels basiques.	P. R. S. de la base dans les solutions des sels neutres.	Maximum du P. R. S.
ClH	- 123.8°	- 174.4°	- 175.6°
AzO_3H	127.5	173.8	177.5
ClO_3H	—	182.3	183.4
ClO_4H	—	181.9	183.0
CH_2O_2	—	157.0	177.9
$C_2H_4O_2$	—	136.1	173.8
SO_4H_2	—	175.7	179.9
$C_2H_2O_4$	—	153.6	177.5
PO_4H_3	—	—	180.0

En jetant un coup d'oeil sur ces tableaux, on verra que la différence entre les valeurs inscrites dans les troisième et quatrième colonnes n'est pas très grande, tant qu'on a affaire à des acides minéraux, réputés comme acides forts, mais qu'il y a un écart considérable entre les deux valeurs, si elles se rapportent à des acides faibles.

Ces différences, grandes et petites, me semblent pouvoir être expliquées par les phénomènes de décomposition (de dissociation selon quelques chimistes) que subissent les sels des alcaloïdes lorsqu'ils sont en contact avec une quantité suffisante d'eau.

Ce sont surtout les sels neutres des bases diacides qui y sont enclins; ainsi Mr. Hesse a constaté, qu'une solution aqueuse d'acétate de quinine neutre se trouble à une température de 30—40° C. et qu'elle dépose de la quinine; ce même sel perd une partie de son acide par la dessiccation au bain-marie. De même j'ai souvent observé qu'une solution de sulfate neutre de quinine, préparée avec des cristaux limpides du sel pur, dépose du sel basique, quand on chauffe le liquide; Mr. Hesse a observé le même phénomène dans la solution du tartrate acide de cinchonidine $C_{19}H_{22}Az_2O + 2\,C_4H_6O_6$.

Mais les cas, où un sel basique des alcaloïdes se décompose par la dissolution dans l'eau ou par l'élévation de température, ne sont pas rares. L'acétate de conquinamine perd une partie de son acide si on le chauffe à 100° C., et j'ai maintes fois pu constater, que le sulfate basique de cinchonine ne peut pas être longtemps chauffé en solution aqueuse sans décomposition, et que la liqueur commence bientôt à déposer de petits cristaux de cinchonine libre.

Les effets, que je signale ici, sont aisés à constater, parce que l'on peut s'en assurer par la vue, par l'odorat ou par une perte de poids; mais il est clair qu'ils ne se révéleraient pas, si les produits de décomposition restaient en état de dissolution, et selon mon opinion c'est là justement ce qui arrive toujours jusqu'à un certain degré, quand on dissout les sels d'alcaloïdes dans un liquide, tel que l'eau, l'alcool, etc. Ainsi j'admets, que si l'on prépare une solution d'acétate neutre de quinine dans l'eau, il y a sur le champ décomposition partielle, de sorte que la liqueur contient une certaine quantité de sel neutre non décomposé, puis une partie d'acide libre et de sel basique. La proportion entre les poids des trois corps nommés dépendra du caractère chimique de la base et de l'acide. La décomposition sera presque nulle si l'on a affaire aux acides minéraux forts; elle sera considérable si le sel en solution est un acétate, un formiate, en général une combinaison de la base avec un acide faible.

Qu'arrivera-t-il maintenant, si l'on ajoute a une solution, telle que je l'ai décrite, une nouvelle quantité d'acide? Evidemment l'acide ajouté en excès donnera lieu jusqu'à certain degré à la recomposition du sel primitif, et plus on ajoute d'acide plus la formation de ce dernier avancera. Il me semble probable que dans certains cas on n'atteindra jamais une recomposition totale [1]).

---

1) Je rappelle ici un fait signalé par Mr. GLADSTONE sur la décomposition mutuelle de l'azotate ferrique et du rhodanure de potassium. Il constata par

On pourra demander, en voyant une petite différence entre les maxima du p. r. s. des bases monoacides et le p. r. s. de ces bases ainsi qu'il se montre dans les sels neutres, si ces sels se décomposent comme les sels neutres des bases diacides en se dissolvant dans l'eau et peut-être on fera la remarque que dans ce cas les bases elles-mêmes, étant insolubles dans l'eau, devraient s'en séparer en partie. Pour répondre à cette objection je ferai remarquer 1°. qu'en tout cas cette décomposition, ainsi que le montrent les tableaux, n'est que très-minime, et 2°. que si les bases monoacides sont insolubles dans l'eau pure, elles ne le sont pas tout à fait dans les solutions des sels neutres; il faut en outre considérer, que la petite quantité d'acide mise en liberté, retardera ou empêchera la précipitation de la base.

On conclura de tout ce que j'ai dit dans les pages précédentes, que les maxima du p. r. s. ont une signification importante et que les valeurs, qui y correspondent, si aucune influence perturbatrice n'était en jeu, devraient représenter les véritables p. r. s. des bases dans la forme de sels neutres et pour moi en voyant que les maxima du p. r. s. sont identiques pour tous les acides dans les bases monoacides, j'incline à admettre qu'il en serait de même pour les bases diacides, si l'on pouvait écarter ces influences perturbatrices.

Quant à ces dernières, je me permets d'alléguer quelques arguments en faveur de leur existence.

Nous avons vu, que le p. r. s. des bases du quinquina atteint un maximum sous l'influence d'une quantité déterminée d'acide, mais que celle-ci est quelquefois très considérable. Or il ne faut pas perdre de vue, que dans ce cas on substitue en partie au dissolvant primitif un corps étran-

---

des expériences colorimétriques, qu'en ajoutant 378 aeq. de rhodanure à 1 aeq. d'azotate ferrique, il restait toujours encore une petite quantité de ce dernier.

ger, qui peut avoir une influence tout autre sur le p. r. que l'eau. Il est clair, que les acides divers, considérés comme dissolvants pourront avoir chacun pour soi, une action spéciale sur le p. r. s. d'une substance, aussi bien que l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Rappelons aussi que bien que les valeurs que j'ai obtenues pour les maxima des deux bases monoacides, s'accordent admirablement entre elles, il y a lieu de croire que l'état de concentration pourra en certains cas avoir une influence différente sur le p. r. s. d'une base, selon l'acide auquel elle est combinée.

Enfin il n'est pas impossible qu'en ajoutant des acides en excès à une solution d'un sel d'alcaloïde, ceux-ci s'emparent d'une certaine quantité d'eau, pour former des groupes moléculaires nouveaux et qu'ainsi on pourra avoir le même effet que si la solution devenait plus concentrée, ce qui dans la plupart des cas mène à une diminution du p. r. s. Si les divers acides diffèrent entre eux sous ce rapport, (et cela me semble vraisemblable) la variation du p. r. s. ne sera pas la même pour des quantités équivalentes d'acides divers.

En réfléchissant sur l'effet de ces influences perturbatrices on y trouvera de même l'explication de la diminution successive du p. r. s. qu'on observe quand, en ajoutant de l'acide à une base, on a dépassé une certaine limite. Dans le cas, où les sels neutres sont décomposés en partie par la dissolution dans l'eau, l'addition d'une certaine quantité d'acide mènera à une reconstitution partielle du sel primitif et par suite à une augmentation du p. r. s., qui cependant sera d'autant plus faible que la reconstitution du sel aura été plus complète par des additions antérieures.

En même temps l'acide libre, mis à la place du dissolvant primitif, de l'eau, tendra à diminuer le p. r. s. soit en fixant de l'eau, soit en vertu de son influence particulière comme dissolvant.

Il y a donc deux influences qui agissent en sens contraire et dont la seconde gagne toujours plus de terrain

tandis que la première faiblit successivement, de sorte qu'on finira par observer une diminution du p. r. s.

A un point de vue théorique il ne serait pas impossible, que le p. r. s. d'une base irait toujours en croissant par l'augmentation successive de la quantité d'acide. En effet ce cas pourrait se présenter si le p. r. s. d'une base, ainsi qu'on l'observe dans une solution préparée avec l'acide pur, surpassait celui qu'elle montre dans la solution aqueuse d'un sel neutre sans qu'il y eût une décomposition notable. Jusqu'ici je n'ai pas eu l'occasion d'observer ce cas particulier.

Il me reste encore à faire quelques remarques sur les résultats que j'ai obtenus en étudiant les solutions alcooliques des sels neutres de la quinamine et de la conquinamine et des sels basiques de la quinine et des autres bases diacides. On a vu, que les valeurs du p. r. s., de la base comme il se manifeste dans les composés nommés en dernier lieu, ne s'accordent pas et offrent quelquefois (commes chez les sels de cinchonidine) des différences considérables; la quinamine et la conquinamine au contraire montrent dans les sels neutres un p. r. s. qui est sensiblement le même, tant qu'on a affaire à des sels formés d'alcaloïde et d'un acide fort. Bien que je n'aie examiné que trois sels de quinamine et huit sels de conquinamine, je me crois en droit d'admettre que la concordance observée dans les premiers et dans cinq des huit sels de conquinamine, ne peut pas être un caprice du hasard; surtout si l'on voit dans les recherches d'un autre ordre que les acides forts et minéraux se comportent souvent autrement que les acides organiques qui, en général, adoptent un caractère plus faible.

Cependant je crois qu'il serait prématuré, de généraliser ce que j'ai observé dans un nombre restreint de cas. J'espère étendre mes recherches sur d'autres sels d'alcaloïdes, et surtout sur les sels neutres des bases diacides, afin de savoir si mes prévisions seront justifiées.

Conclusions.

Les résultats de mes recherches sur le p. r. s. des alcaloïdes du quinquina me mènent aux conclusions suivantes, que je communiquerai ici avec quelque réserve, puisqu'elles se fondent en partie sur un nombre d'observations assez restreint qui sous ce rapport ont besoin d'être confirmées ou infirmées par des recherches poursuivies dans les directions diverses que j'ai signalées.

Si je me hasarde à en faire part aux chimistes, c'est que je crois utile de fixer leur attention sur certains problèmes importants qui ont besoin d'être résolus et pour fournir un fil qui pourra les guider sur un terrain à peu près inconnu.

1) Le p. r. s. des bases monoacides comme il se montre dans les solutions aqueuses des sels neutres, est le même pour tous les sels et indépendant du caractère chimique de l'acide auquel la base est unie.

De petites différences, qu'on observe parfois, sont la suite d'une décomposition partielle et inégale de ces sels sous l'influence de l'eau et de l'effet différent, qu'exerce le degré de concentration sur les sels différents.

2) Tant que le sel neutre n'est pas décomposé par l'eau, ce p. r. s. coïncide avec le maximum du p. r. s. Le petit écart qu'on observe parfois entre les deux valeurs est la suite d'une décomposition partielle.

3) Les bases diacides forment deux séries de sels; dans chacune de ces séries la base apparait avec un p. r. s. distinct, qui en général a une valeur beaucoup plus petite dans les sels basiques que dans les sels neutres [1]).

---

1) Mr. O. Hesse (Ann. der Chem. u. Pharm. **309**. 68) prétend, qu'il y a des bases diacides, qui font exception à cette règle; il nomme comme exemple (sans en indiquer d'autres) la hydrochlor-apocinchonine, produit d'addition, qu'on obtient en chauffant la cinchonine ou l'apocinchonine avec l'acide chlorhydrique très-concentré à 150—160° C. Mr. Hesse ne donne aucune preuve à l'appui de son assertion.

Dans le mémoire qu'il a publié dans les Annalen der Chemie und Phar-

4) Il est probable, que le p. r. s. réel des bases diacides dans la forme de sels neutres et en solution aqueuse est identique pour tous les sels et indépendant de la nature chimique de l'acide auquel la base est combinée; mais par suite d'une décomposition partielle et par l'influence inégale de la concentration sur les sels divers, le p. r. s. ne peut pas se manifester avec sa valeur réelle.

5) Il est probable que le p. r. s. réel des bases diacides sous la forme de sels basiques est identique pour tous les sels; les différences entre les valeurs observées sont la suite d'une décomposition partielle, et pour la plus grande partie de l'influence inégale de la concentration sur les sels divers.

---

macie **205**. Sur la constitution de quelques alcaloïdes du quinquina on trouve (p. 348—350) une notice sur la hydrochlor-apocinchonine, mais on n'y trouve d'autres renseignements que ceux relatifs au p. r. s. qu'on observe dans une solution alcoolique (+ 205.4°) et dans une liqueur aqueuse où on a ajouté 3 moléc. de HCl à 1 moléc. de la base (+ 208.0°).

Ce qui m'étonne surtout, c'est que Mr. Hesse dit (p. 349) que la hydrochlor-apocinchonine semble ne pas former de sels nentres (basiques selon ma définition). Aussi il ne fait mention que du dichlorhydrate, et ne décrit aucun autre sel de cette base.

Il est clair, que dans ces circonstances, l'énoncé de Mr. Hesse me semble assez vague et que je ne puis avoir aucune idée des raisons, qui l'ont porté à déclarer péremptoirement que j'étais dans l'erreur en admettant la règle, énoncée sous le N°. 3.

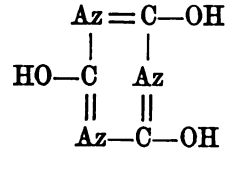
Je m'occupe en ce moment de la préparation de la hydrochlor-apocinchonine et je ferai moi-même des recherches pour voir jusqu'à quel point les remarques de Mr. Hesse sont fondées.

Une réaction des combinaisons de l'acide cyanurique normal et du corps de Mr. Cloëz

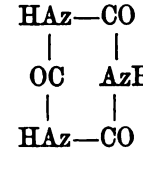
PAR E. MULDER.

En conséquence d'une communication récente de Mr. PONOMAREFF [1]) je veux indiquer déjà maintenant une réaction sensible, que montrent les combinaisons de l'acide cyanurique normal (l'acide libre n'est pas connu) et le corps de Mr. CLOËZ. C'est qu'elles forment avec le brome un produit d'addition, qui permet de les distinguer très nettement de l'acide isocyanurique et de ses combinaisons. Je citerai comme exemple, qu'une solution aqueuse du cyanurate normal d'éthyle donne, en y ajoutant de l'eau de brôme, un produit d'addition cristallin, très peu soluble dans l'eau. Ceci n'est pas le cas avec l'isocyanurate d'éthyle, ni avec l'acide isocyanurique; j'en déduis que les deux acides sont très probablement réprésentés par les formules suivantes :

acide cyanurique normal.



acide isocyanurique.



---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **15**. 513.

Je communiquerai plus tard les détails de cette réaction et quelques autres propriétés des combinaisons de l'acide cyanurique normal et du corps de Mr. CLOËZ; tandis que je me réserve la continuation de l'étude de ces produits.

Utrecht, 28 Mars 1882.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

En vue de réactions, dont je me propose de donner plus tard un aperçu, je voulais avoir la monochlordiacétine de la glycérine ayant le chlore à la place primaire.

Selon Mr. TRUCHOT [1]) ce corps s'obtient aisément en chauffant l'épichlorhydrine avec l'anhydride acétique à 180° en vase clos pendant quatre heures; il bout à 245° sous une pression de 740 mm. Mr. TRUCHOT n'indique pas les quantités des deux corps qu'il a fait réagir ensemble, ni s'il a corrigé le point d'ébullition selon la règle de KOPP.

Je fis réagir ensemble les deux corps dans le rapport des poids moléculaires sous les mêmes conditions que Mr. TRUCHOT. En distillant le produit j'obtins d'abord une quantité assez notable passant entre 240° et 250°, mais le dosage indiquait un peu moins de chlore que la théorie en exige pour la monochlordiacétine, et comme je voulais avoir le corps très pur, je continuai les distillations.

1) Cpt. rend. 61. 1170.

A chaque distillation la portion de 240—250° diminuait tandis que une des portions qui bouillaient plus bas et celle bouillant plus haut augmentaient. Après treize distillations la portion bouillant de 185—195° était devenue assez notable de même que celle de 255—265°. En rétrécissant maintenant les fractions entre deux degrés, j'ai analysé d'abord celle qui avait passée de 258—260°; elle ne contenait que très peu de chlore (quelques milligrammes de AgCl sur presque sept décigrammes de matière). La portion au contraire qui bouillait entre 188° et 190° me fournit un peu plus de chlore que la théorie en exige pour la dichlormonoacétine. Il était donc bien possible, quoique la fraction de 244—246° ne donna pas les chiffres exacts, d'obtenir un mélange des deux corps possédant exactement la composition de la monochlordiacétine.

Les points d'ébullition et les dosages de chlore indiquent la formation de la triacétine et de la dichlormonoacétine. Il est cependant difficile sinon impossible d'obtenir les deux corps absolument purs par la distillation fractionnée de ce mélange. En même temps Mr. P. van Romburgh essaya une réaction analogue avec l'anhydride benzoïque et eut la chance de séparer la tribenzoïcine qui cristallise aisément à l'état pur [1]), ce qui corrobore l'opinion que la réaction des anhydrides sur l'épichlorhydrine n'est pas aussi simple qu'on l'avait cru jusqu'ici.

Quoique je ne veux nullement contester la formation du produit d'addition je veux pourtant faire remarquer qu'elle n'est pas du tout démontrée, parce qu'un mélange d'une molécule de triacétine avec une molécule de dichlormonoacétine a naturellement la composition élémentaire de la monochlordiacétine de sorte que les analyses ne démontrent rien et c'est en premier lieu sur l'analyse que Mr. Truchot base son opinion. On ne saurait tirer non plus de conséquence des autres données, poids spécifique et point d'ébul-

1) Voir la communication suivante.

lition, car elles sont intermédiaires entre celles de la triacétine et de la dichlormonoacétine.

Comme j'avais obtenu des fractions bouillant plus bas encore que celles mentionnées, qui fumaient à l'air et rappelaient l'odeur du chlorure d'acétyle, et dans l'espoir de pouvoir éclaircir la réaction, j'ai fait une expérience dont je supposais déjà d'avance qu'elle ne pouvait donner de résultat. J'ai chauffé ensemble dans le rapport des poids moléculaires du chlorure de propyle et de l'anhydride acétique sous les mêmes conditions, en vase clos pendant quatre heures à 180°. Mais en distillant après j'ai retrouvé les deux corps; seulement je crois qu'il se forme une trace de chlorure d'acétyle à en juger par l'odeur et surtout par le précipité abondant avec l'azotate d'argent que produit l'eau secouée avec la partie passant au bain marie. Il se peut donc qu'il se forme des traces de chlorure d'acétyle mais que la réaction cesse bientôt si le chlorure d'acétyle formé n'est pas éliminé comme cela peut être le cas dans la présence de l'épichlorhydrine; mais j'attache peu de valeur à cette manière de voir.

En terminant je veux encore communiquer que la réaction semble se passer de la même manière, quant aux produits, si l'on ajoute au mélange d'épichlorhydrine et d'anhydride acétique de l'acétate de sodium fondu et pulvérisé; mais alors elle peut se faire en vase ouvert, à plus basse température et instantanément.

L'action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Dans l'espoir d'obtenir l'alcool tétratomique

$$CH_2OH - CHOH - CH_2 - CH_2 - CHOH - CH_2OH,$$

dont semble se former un anhydride, selon les expériences de Mr. STEIN [1]) et celles de Mr. HANRIOT [2]) par l'action du sodium sur l'épichlorhydrine, je voulais faire réagir le sodium sur l'éther benzoïque de la monochlorhydrine primaire de la glycérine et saponifier ensuite l'éther benzoïque résultant. Je choisissais l'éther benzoïque parce que nous savions par expérience que les éthers acétiques, p. e. la monochloracétine du glycol, se prêtent mal à cette réaction.

Comme Mr. TRUCHOT [3]) indique avoir obtenu l'éther acétique analogue en chauffant l'épichlorhydrine avec l'anhydride acétique à 180°, il me semblait que je pourrais agir de même avec l'anhydride benzoïque pour obtenir la monochlordibenzoïcine de la glycérine.

Quand on mêle l'épichlorhydrine et l'anhydride benzoïque dans le rapport des poids moléculaires, l'anhydride se dissout très facilement en produisant un abaissement de température considérable et l'on obtient un liquide incolore assez

---

1) Ber. d. D. Ch. Ges. **10**. 526.
2) Bullet. d. l. Soc. Chim. **32**. 552.
3) Compt, rend. **61**. 1170.

mobile. En chauffant ce mélange, pendant 7 ou 10 heures dans des tubes fermés au bain d'air, ou, si l'on a pris de plus grandes quantités, dans un matras de WURTZ au bain d'huile, il devient très épais et un peu coloré en jaune. (Il ne suffit pas de chauffer les deux corps dans un vase ouvert à 130° pendant 18 heures). Il n'y avait pas de pression dans les tubes lorsqu'ils furent ouverts. Leur contenu fut chauffé dans le vide à 190° afin de chasser les traces d'épichlorhydrine qui auraient pu échapper à la réaction, mais ce traitement est superflu ainsi que je m'en suis aperçu plus tard. Les essais de distiller le produit dans le vide échouérent complètement; il me semble qu' à 250° il y a décomposition de la matière avec formation de chlorure de benzoyle.

Si le produit est laissé en repos pendant quelque temps il s'en sépare des cristaux et à la longue il se prend en une masse cristalline imbibée d'un liquide épais. Dissous dans l'éther il donne par évaporation spontanée une assez grande quantité de cristaux incolores, dont le point de fusion se trouve, après une recristallisation dans l'alcool, à 70°. Ces cristaux contenaient encore du chlore. Deux dosages (l'un selon Carius, l'autre selon Liebig) ne fournissaient que 1.5 et 1.6% de chlore; il était donc fort à présumer que le corps pur serait exempt de chlore, mais que, tel que je l'avais employé pour le dosage, il était encore souillé d'un corps chloré. J'ai du le recristalliser plusieurs fois par l'alcool absolu ou ce qui est encore mieux par l'alcool ordinaire à 60%. parce qu'il s'y dissout très peu à froid et beaucoup à chaud. Après quelques cristallisations le corps fut exempt de chlore et eut le point de fusion 74° (non corrigé). On peut le recristalliser aussi par la benzine et par l'acétone, mais il faut toujours répéter plusieurs fois l'opération pour obtenir le corps à l'état pur.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2852 gr. donnèrent 0.128 gr. de H_2O et 0.7474 gr. de CO_2.

D'où il résulte la composition centésimale: C 71.46,

H 4.98 et la formule empirique $C_{12}H_{10}O_3$, qui exige C 71.29 et H 4.95.

Le corps se décompose aisément sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse et c'est de cette propriété que je me suis servi pour doser l'acide benzoïque qu'il pourrait donner.

Dans ce but un poids connu de la substance fut chauffé en solution alcoolique avec une quantité déterminée d'une solution alcoolique de potasse de force connue et après la saponification l'excès de potasse fut dosé par de l'acide sulfurique titré, 2.6365 gr. de la substance et 7.780 gr. de potasse alcoolique (dont un gramme contint 0.2076 KOH) furent chauffés.

Après la saponification j'ajoutai de l'eau et j'obtins une solution limpide, qui exigeait 19.4 CC. d'acide sulfurique (dont chaque CC. correspondait à 0.0272 gr. de KOH). De ces données on calcule 2.365 gr. d'acide benzoïque, ce qui fait 89,71$^0/_0$, donc à peu près ce qui est exigé pour le corps $C_3H_5(O_2H_5C_7)_3$, 90.59.

La différence relativement petite entre les chiffres trouvés et calculés s'explique aisément par la formation d'un peu de benzoate d'éthyle, dont l'odeur était perceptible.

Je pouvais donc avoir entre les mains la tribenzoïcine de la glycérine ou bien un corps isomérique, formé par transposition intramoléculaire et dérivant alors de l'acétone ou de l'aldéhyde propionique:

$$\begin{array}{l} CH_2.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH_2.\,C_7H_5O_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(C_7H_5O_2)_2 \\ | \\ CH_2.\,C_7H_5O_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.\,(C_7H_5O_2)_2 \end{array}$$

De ces trois corps on ne connait que le premier, c'est à dire la tribenzoïcine normale, décrite par Mr. Berthelot [1]) dans son travail classique sur la synthèse des corps

1) Ann. d. Chim. et d. Phys. 3e Sér. **41**. 293.

gras. Il l'obtint en chauffant la monobenzoïcine avec un excès d'acide benzoïque à 250°, et le décrit comme des aiguilles petites, blanches, très volumineuses, neutres, grasses au toucher, assez fusibles. Traitées par l'acide chlorhydrique elles donnent naissance à de l'éther benzoïque. Cette description n'étant pas assez complète pour établir l'identité du corps obtenu par moi et de la tribenzoïcine, j'ai cru devoir examiner d'abord ce que ma substance fournit par la saponification outre l'acide benzoïque. Une expérience qualitative me fit voir que c'était un liquide épais, d'une saveur très-douce, donnant de l'acroleïne en le chauffant avec du pyrosulfate de potassium. C'était donc bien de la glycérine.

Un dosage fut exécuté de la manière suivante: 4.397 gr. furent saponifiés par une quantité déterminée de potasse alcoolique; après avoir chassé l'alcool j'ajoutai au résidu une quantité d'acide sulfurique titré juste suffisante pour saturer toute la potasse employée et mettre en liberté l'acide benzoïque qui fut éliminé au moyen de l'éther; puis le liquide fut évaporé et additionné d'alcool absolu pour précipiter le sulfate de potassium. Filtré et évaporé de nouveau le résidu fut encore une fois traité par l'alcool absolu et enfin chauffé à 110° dans un petit flacon taré, jusqu' à ce que le poids resta constant.

J'ai trouvé 1.003 gr. de glycérine ou 22.81%, exactement le chiffre que la théorie exige pour la tribenzoïcine.

Il n'y a donc plus de doute: le corps que j'ai obtenu est la tribenzoïcine de la glycérine.

Il forme de belles aiguilles incolores fondant à 74° et se décomposant au dessus de 250°. Il est très soluble dans l'éther, la benzine, l'acétone, le chloroforme et l'alcool bouillant, beaucoup moins soluble dans l'alcool froid et l'essence de pétrole. La densité, déterminée par la méthode du flacon est de 1.228 à 12°. Une solution dans la benzine de 5% ne dévia pas la lumière polarisée, dans un tube de 200 m.m.; le corps est donc complètement inactif.

Il est difficilement attaqué par l'eau et par les alcalis en solution aqueuse même en chauffant à des températures relativement élévées; c'est pourquoi j'ai employé de la potasse alcoolique dans le dosage de l'acide benzoïque.

J'ai encore préparé la tribenzoïcine d'autres manières, pour la comparer à celle obtenue dans la réaction précédente.

D'abord je chauffai 2 gr. de glycérine et 16 gr. d'anhydride benzoïque (1 mol. sur 3 mol.) pendant 16 heures à 200°. Le mélange qui formait d'abord deux couches liquides à 50° se solidifia, après la réaction, déjà au dessus de 100° à cause de l'acide benzoïque formé.

Le contenu du tube dissous dans l'alcool fut neutralisé par une solution aqueuse de carbonate de potassium.

Il s'en sépara une couche cristalline qui lavée encore quelques fois avec une faible solution de potasse fut fondue sous l'eau. Par le refroidissement j'obtins une masse assez dure dont le poids fut presque de 9 grammes, d'où l'on voit que la réaction a été complète et donne le rendement théorique. Par la recristallisation dans l'alcool bouillant il se formait de nouveau de belles aiguilles blanches fondant à 74°.

J'ai préparé ensuite la tribenzoïcine selon la méthode de Mr. Berthelot [1]) avec la seule modification que je n'ai pas séparé d'abord la monobenzoïcine. Je chauffai donc 4 gr. de glycérine avec vingt fois son poids d'acide benzoïque pendant 16 heures à 200° et ensuite encore 24 heures à 270° dans un tube fermé. Après ce temps la masse, qui s'était colorée en brun, fut agitée avec une solution de carbonate de potassium.

Il se sépara une couche assez fortement colorée, qui fut d'abord lavée à l'eau puis dissoute dans l'éther.

Après l'évaporation de l'éther il resta une masse cristal-

---

1) Ann. d. Chim. et d. Phys. 3e Sér. 41. 293.

line brune qui fut pressée entre des papiers doubles pour éloigner un corps brun huileux. Après quelques recristallisations de l'alcool bouillant j'obtins un produit incolore, cristallisant en belles aiguilles et fondant exactement à 74°.

Tout ceci corrobore l'opinion, qui me semble bien fondée, qu' un des produits de l'action de l'épichlorhydrine sur l'anhydride benzoïque est la tribenzoïcine. Reste à savoir comment elle s'est formée. On peut se le représenter en admettant que d'abord l'anhydride benzoïque s'est ajoutée à l'épichlorhydrine pour former le corps:

$$\begin{array}{l} CH_2.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

qui pourrait se dédoubler à la température assez haute où se passe la réaction en chlorure de benzoyle et

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ |>O \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.\,C_7H_5O_2 \end{array}$$

tandis que le dernier corps en se combinant avec l'anhydride benzoïque donnerait la tribenzoïcine.

Peut être l'anhydride forme avec l'épichlorhydrine, du chlorure de benzoyle en échangeant le chlore contre le résidu de l'acide benzoïque, le reste de la réaction se passant comme dans la précédente supposition.

On peut donc attendre qu'il se forme outre la tribenzoïcine encore la dichlormonobenzoïcine et la monochlordibenzoïcine selon les équations:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ |>O \\ CH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5CO \\ \quad\quad >O \\ C_6H_5CO \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ |>O \\ CH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + C_6H_5COCl = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH.\,C_7H_5O_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Il me semble que le produit liquide qui se forme en même temps que la tribenzoïcine dans la réaction décrite est un mélange des ces corps, à en juger par les résultats que m'ont fournis les dosages de chlore.

Jusqu'ici je n'ai pas réussi à les séparer, parce qu'ils se comportent de la même manière vis à vis de beaucoup de dissolvants, et qu'ils ne peuvent être distillés sans décomposition partielle, même à ce qu'il parait sous une pression très basse.

En terminant je veux mentionner un essai échoué, la préparation de la tribenzoïcine par la trichlorhydrine. Je chauffai le dernier corps en solution alcoolique avec un excès de benzoate de potassium pendant 43 heures au bain-marie. Après ce temps j'ai retrouvé toute la chlorhydrine employée, intacte.

De même je n'ai pas réussi en chauffant le mélange des deux corps sans dissolvant pendant 2 jours à 160°.

Je m'occupe encore d'éxpériences pour me procurer la monochlordibenzoïcine.

L'action de l'anhydride benzoïque sur l'acétone monochlorée et sur le benzoate de pyruvyle.

PAR P. VAN ROMBURGH.

La monochloracétone que j'avais préparée selon les indications de Mr. BARBAGLIA [1]) avec de l'acétone pure (de la combinaison avec le bisulfite) fut mêlée par moi avec l'anhydride benzoïque dans le rapport des poids moléculaires.

Il se forma une solution incolore assez mobile, qui fut chauffée dans un tube fermé pendant 3 heures à 180°.

Le contenu du tube était devenu solide et noir. En ouvrant le tube il n'y avait pas de pression et l'on pouvait sentir un peu l'odeur du chlorure de benzoyle. Je me suis persuadé qu'il s'était formé une grande quantité d'acide benzoïque et en outre une matière presque noire qui ne m'invita pas à une étude approfondie. Il est très probable qu'il s'est formé des produits de condensation de l'acétone avec élimination d'eau et d'acide chlorhydrique mais je ne crois pas qu'il se soit formé dans ces conditions l'isomère de la monochlordibenzoïcine.

Comme j'avais encore de la monochloracétone je voulais préparer un isomère de la tribenzoïcine à savoir:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(C_7H_5O_2)_2 \\ | \\ CH_2 . C_7H_5O_2 . \end{array}$$

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 7. 467.

D'abord je transformai la monochloracétone par l'action du benzoate de potassium en un corps que je nommerai benzoate de pyruvyle.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 . C_7H_5O_2 \end{array}$$

Il se forme aisément de la même manière que l'éther acétique analogue préparé par Mr. Henry [1]) c'est à dire en chauffant les deux corps en solution alcoolique pendant 12 heures.

Après avoir filtré et chassé l'alcool on obtient un liquide distillant sous une pression de 380 mm. à environ 245°. Ce qui a passé dans la distillation, a une couleur jaunâtre qui, au contact de l'air, devient plus foncée après quelque temps. Entouré de glace il se solidifie. La masse solide est exprimée entre des papiers doubles pour la débarrasser d'un produit brun huileux. Dissoute dans l'éther, cette solution donne par évaporation spontanée un corps incolore en cristaux magnifiques, fondant quand on les touche de la main. Leur point de fusion est situé à 25°. Le benzoate de pyruvyle, comme la monochloracétone, réduit la liqueur cupro-potassique, même à froid.

Voici les résultats de l'analyse élémentaire: 0.2815 gr. de la matière donnèrent 0.1432 gr. d'eau et 0.699 gr. d'acide carbonique, ou en centièmes C 67.7 H 5.65.

La théorie exige C 67.42 H 5.6.

Le poids spécifique à 25° est de 1.143.

En solution alcoolique de 10 % et dans un tube de 200 mm. de longueur il se montra complètement inactif.

En le chauffant dans un tube avec de l'anhydride benzoïque à 180° il se colore peu à peu et finit par noircir, tandis qu'il se sublime de l'acide benzoïque. La réaction ne semble donc pas se passer dans le sens voulu.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 5, 960.

Solubilité de quelques combinaisons mercuriques dans la benzine.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

En faisant réagir l'acide hypobromeux, obtenu par le brome et l'oxyde de mercure en présence de l'eau, sur des hydrocarbures aromatiques, dans l'espoir d'obtenir des corps analogues à ceux que Mr. CARIUS a préparé avec l'acide hypochloreux, j'ai remarqué que le bromure mercurique se dissout un peu dans la benzine froide, beaucoup plus dans la benzine chaude et qu'il cristallise très-bien de ce solvant par un refroidissement lent ou l'évaporation spontanée. Je me suis persuadé que le chlorure et l'iodure mercurique s'y dissolvent aussi et en cristallisent, tandis que les combinaisons du plomb et du cuivre ne s'y dissolvent pas. Comme je ne crois pas que ces faits soient généralement connus j'ai cru devoir les publier.

EXTRAITS.

Sur la densité et le coefficient de dilatation de la diéthylamine.

PAR A. C. OUDEMANS JR.

Le travail dont les résultats vont être communiqués doit son origine à un Mémoire de Mr. I. D. VAN DER WAALS: „Over de coëfficienten van uitzetting en van zamentrekking in overeenstemmende toestanden van verschillende vloeistoffen" inséré dans les „Natuurkundige verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, tome XX, 1880" [1]).

L'auteur y donne, comme résultat de certaines considérations théoriques, une règle suivant laquelle, au moyen de la température critique et du coefficient de dilatation d'une substance, on peut calculer le coefficient de dilatation d'une autre substance, dont la température critique est également connue, et à la fin de son mémoire il arrive à une autre

1) Traduction:
»Sur les coefficients de dilatation et de contraction dans les états correspondants des corps liquides" inséré dans les »Mémoires de l'Académie Royale des Sciences à Amsterdam tome XX (1880) (Section des Sciences mathématiques, physiques et naturelles).

règle, d'après laquelle la densité d'une substance, dont on connaît la température critique et la pression critique, le coefficient de dilatation et le poids moléculaire, peut être déduite approximativement de celle d'une autre substance pour laquelle ces dernières données sont également connues et dont on possède en outre la densité.

C'est ainsi que l'auteur indique expressément que la densité de la diéthylamine, à une température correspondant à 0° pour l'éther, sera à peu près égale à celle de l'éther. Par températures correspondantes on entend celles qui sont des parties égales de la température critique absolue.

Or comme on ne sait rien avec certitude de la densité et du coefficient de dilatation de la diéthylamine, j'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à faire quelques recherches sur ce sujet, afin de fournir un contrôle expérimental à la règle donnée par Mr. VAN DER WAALS.

La matière qui a servi à ces recherches provenait de la fabrique de Mr. C. A. F. KAHLBAUM à Berlin; elle avait été préparée au moyen de la nitrosodiéthyline, ce qui garantissait suffisamment qu'elle était pure de tout mélange d'éthylamine et de triéthylamine.

Environ 70 C.C. de cette préparation furent soumis à la distillation fractionnée. Je commençai par séparer la portion du liquide qui bouillait entre 55.3° C. et 57° C. (Le résidu qui à la fin bouillait à 60° C. contenait évidemment un peu de nitrosodiaethyline et d'eau). Cette portion se rapportait d'après les résultats d'un examen sur sa composition et de sa capacité de saturation, à la formule $C_4H_{11}Az$.

La croyant suffisamment pure (surtout puisque Mr. A. W. HOFMANN donne pour point d'ébullition le chiffre 57° C.) je fis avec ce liquide deux séries[1]) de déterminations de den-

1) Voir pour les détails concernant le calibrage du flacon de GAY-LUSSAC, la vérification du thermomètre, la manière d'observer et les valeurs obtenues dans les observations directes: Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen Afdeeling Natuurkunde 2le Reeks deel XVII. Archives Neerlandaises. Tome XVI.

sités (N°. 1 et N°. 2), la prémière de 0°—40° C. à l'aide d'un excellent pycnomètre de Geissler; la seconde de 0°—54° C. à l'aide d'un flacon de Gay-Lussac, d'environ 10° C.C. de capacité [1]).

Lorsque les deux premières séries de recherches furent terminées, je voulus m'assurer de l'homogénéité du liquide employé en le soumettant encore une fois à la distillation fractionnée. Je trouvai alors des différences de plusieurs unités dans la 4me décimale entre les densités de la première et de la seconde partie du produit de la distillation, ce qui me fit soupçonner que la diéthylamine en question n'avait pas été tout à fait pure et devait renfermer de petites quantités d'une ou de plusieurs matières étrangères.

Pour tâcher de déceler la nature de ces matières et en tout cas pour me procurer un produit plus pur, je préparai, avec les liquides distillés entre 55° C. et 60° C. un oxalate neutre; les cristaux qui se formèrent après l'évaporation et le refroidissement de la solution aqueuse concentrée et qui contenaient environ les $^3/_4$ de la base, furent séparées de l'eau-mère à l'aide de la pompe à filtrer de Bunsen. Les cristaux séchés, d'une part, et l'eau-mère concentrée par l'évaporation, d'autre part, furent traités par la potasse et la base ainsi remise en liberté fut distillée après un contact prolongé avec la potasse et la chaux. Il se trouva alors que les deux liquides ainsi obtenus s'accordaient en densité à 1 ou 2 unités de la 4me décimale près, d'où je conclus que l'impureté, qui dans les premières déterminations avait élevé la densité de ma diéthylamine, ne pouvait avoir consisté qu'en un peu d'eau.

Le liquide, séché par un séjour prolongé sur la potasse fut maintenant de nouveau soumis à la destillation frac-

---

1) Les déterminations faites dans cette seconde série au-dessus de 40° C. méritent moins de confiance; puisque je devais me borner à l'emploi d'un thermomètre, n'indiquant que les degrès entiers, tandis que de 0°—40° je pouvais faire usage d'un thermomètre, portant une division en cinquièmes de degrés.

tionnée; cette fois la majeure partie passa, le baromètre marquant 789mm, entre 55.3° C. et 55.6°. Ce produit servit aux déterminations de densité de la 3me série, dont les résultats seront communiqués plus loin.

Plus tard, lorsque l'expérience m'eut de plus en plus convaincu, que la diéthylamine est très hygroscopique, j'ai encore une fois rectifié ce produit, lentement et dans un bain-marie à 55° C., sur une grande quantité de soude fraîchement fondue, qui dépassait en partie le niveau du liquide. C'est avec les premiers $^7/_8$ du produit de cette rectification qu'ont été exécutées les déterminations de la 4me série.

Les 5me et 6me séries, qui furent entreprises principalement comme contrôle de la 3me et de la 4me série ont été effectuées avec ce même liquide, mais après l'avoir séché de nouveau sur la soude fondue, et de sorte que les quatre déterminations que j'avais en vue (exécutées à environ 0°, 18°, 36° et 54° C.) furent achevées dans l'espace d'une seule journée et avec toutes les précautions nécessaires pour empêcher l'absorption de l'humidité atmosphérique.

Au sujet du point d'ébullition de la diéthylamine pure je crois devoir observer que l'indication donnée par Mr. Hofmann (57.7° C.) est indubitablement un peu trop élevée. La matière sur laquelle il a opéré contenait probablement un peu d'eau.

J'ai déterminé à differentes reprises le point d'ébullition de la diéthylamine fraîchement séchée, à l'aide d'un thermomètre d'Alvergniat ayant un réservoir intermédiaire situé très peu en-dessous de 50° C., de sorte que la colonne de mercure était plongée tout entière dans la vapeur du liquide. Après la correction due aux erreurs du thermomètre, j'ai trouvé ainsi pour le point d'ébullition 55.5° C. sous une pression barométrique de 759mm.

Il me reste encore à remarquer que les 3me, 4me, 5me et 6me séries furent exécutées au moyen du flacon de Gay-Lussac, que j'avais employé dans la 2me série et que les températures étaient déterminées avec un excellent ther-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

momètre de Geissler à Berlin, divisé en $^1/_{10}$ de degrés, qui était contrôlé par un thermomètre de Baudin N°. 4582) dont on connaissait exactement la marche.

Quant à moi j'attache le plus d'importance aux 3me et 4me séries, qui ont été exécutées avec le plus grand soin.

Les formules représentant le volume ont été déduites principalement de quelques observations faites à diverses reprises à 0°. et au voisinage de 18°, 36° et 54° C.

Les moyennes des quatre valeurs ainsi obtenues réduites à 0°, 18°, 34° et 54° C. ont servi à calculer les coefficients a, b et c de la formule :

$$V_t = V^\circ (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Dans le calcul des résultats des 1me et 2me séries, j'ai supposé que la densité, entre les limites de température où j'observais, decroissait uniformément.

On verra dans le tableau synoptique des résultats, que cette supposition ne conduit pas à des écarts très grands entre les densités ainsi obtenues et celles qui ont été calculées au moyen de la formule déduite des séries 3 et 4.

Afin de pouvoir comparer entre elles les valeurs trouvées dans les diverses séries d'expériences, j'ai déterminé de nouveau la densité de la diéthylamine fraîchement séchée sur la soude à 0° C. Les valeurs obtenues étaient

	0.72619
	0.72624
	0.72625
Moyenne . . .	0.72623

ou 0.7262 si on néglige la 5me décimale [1]). Puis j'ai réduit les valeurs obtenues dans les diverses séries, de sorte que

1) Les valeurs de la densité a 0° C. observées dans les diverses séries étaient :

1) 0.72776. 2) 0.72804. 3) 0.72740. 4) 0.72624. 5) 0.72648. 6) 0.72659.

La différence entre ces valeurs et celle adoptée définitivement s'explique

les densités à 0° correspondaient à ce chiffre de 0.7262.

Voici maintenant l'ensemble de mes résultats:

1re Série: $V_t = V^0 (1 + 0.001511t)$.
2me Série: $V_t = V^0 (1 + 0.0015195t)$.
3me Série: $V_t = V^0 (1 + 0.0014013t + 0.00000341t^2 - 0.00000000311t^3)$.
4me Série: $V_t = V^0 (1 + 0.001398t + 0.000002702t^2 + 0.00000001226t^3)$.

d'où on déduit les valeurs pour la densité de la diéthylamine, inscrites dans le tableau suivant, qui contient en même temps les densités réduites que j'ai observées dans les 5me et 6me séries.

T.	1e Série.	2e Série.	3e Série.	4e Série.	5e Série.	6e Série.
0° C.	0.7262	0.7262	0.7262	0.7262	0.7262	0.7262
5 „	0.7210	0.7210	0.7210	0.7211		
10 „	0.7158	0.7158	0.7159	0.7160		
15 „	0.7106	0.7106	0.7107	0.7108		
18 „	0.7074	0.7074	0.7076	0.7077	0.7077	0.7077
20 „	0.7054	0.7053	0.7055	0.7056		
25 „	0.7002	0.7001	0.7002	0.7004		
30 „	0.6949	0.6948	0.6948	0.6951		
35 „	0.6896	0.6895	0.6895	0.6898		
36 „	0.6887	0.6884	0.6884	0.6887	0.6888	0.6888
40 „	0.6845	0.6843	0.6842	0.6844		
45 „			0.6788	0.6790		
50 „			0.6734	0.6735		
54 „			0.6690	0.6691	0.6691	0.6692
55 „			0.6681	0.6680		

En combinant ces résultats on obtient les valeurs suivantes pour la densité et le volume de la diéthylamine de 0° à 55° C.

---

par le fait, que les liqueurs examinées dans les premières séries, contenaient un peu d'eau. La diaethylamine en effet est très hygroscopique. En déterminant la densité à 0° pour avoir un résultat définitif, j'ai tâché d'éviter toute source d'erreur à cet égard.

T.	D.	Δ	T.	V.	Δ
0° C.	0.7262	51	0° C.	1.0000	71
5 „	0.7211	52	5 „	1.0071	73
10 „	0.7159	52	10 „	1.0144	74
15 „	0.7107	52	15 „	1.0218	75
20 „	0.7055	53	20 „	1.0293	77
25 „	0.7002	53	25 „	1.0370	79
30 „	0.6949	52	30 „	1.0449	80
35 „	0.6897	53	35 „	1.0529	82
40 „	0.6844	54	40 „	1.0611	84
45 „	0.6790	55	45 „	1.0695	87
50 „	0.6735	55	50 „	1.0782	88
55 „	0.6680		55 „	1.0871	

Sur l'acide cyanique normal et ses dérivés [1]).

PAR E. MULDER.

Selon l'auteur la théorie actuelle fait prévoir l'existence de trois acides cyaniques, à savoir:

$$O = C = Az - H$$
$$Az \equiv C - O - H$$
$$= C = Az - O - H.$$

L'acide cyanique représenté par la dernière formule, qu'on pourrait nommer acide carbylcyanique est inconnu jusqu' à présent, mais selon l'auteur il se forme très probablement un éther composé de cet acide en partant d'une

1) Ber. d. D. chem. Ges. 15. 69. In extenso: Versl. en Meded. dee Kon. Akad. van Wet. 2de Série, XVI. 223 en XVII. 162.

alcoxylamine, selon une des méthodes en usage pour la préparation des carbylamines.

L'auteur s'était proposé d'examiner s'il peut exister des éthers composés de l'acide cyanique normal $Az \equiv C - OH$, comme c'est le cas pour l'acide cyanique ordinaire $O = C = Az - H$.

D'abord il rechercha si l'acide cyanique normal peut exister en combinaison métallique, mais le résultat fut le même que celui des recherches de Mr. Bannow, c'est à dire: dans les cas où le sel potassique pourrait se former il se transforme en OCAzK. Pour la préparation du cyanate normal d'éthyle (le corps de Mr. Cloëz) l'auteur est parti du bromure de cyanogène, au lieu du chlorure employé par Mrs. Cloëz et Hofmann, parce qu'il se laisse préparer facilement en grande quantité et qu'il se prête beaucoup mieux à des essais quantitatifs. L'éther, dont on avait besoin, fut purifié par du sodium et quelquefois (en employant l'alcool marqué B, voyez plus bas) on y ajoutait de l'amalgame de sodium liquide. L'alcool fut distillé avec du sodium (cet alcool est marqué A); cependant pour obtenir de l'alcool absolu, on distilla le résidu de la cornue et reçut ce qui passa entre 120° et 150° (cet alcool est marqué B). Pour se procurer le cyanate normal d'éthyle, on dissolvait du sodium dans un mélange d'alcool (A ou B) et d'éther, et on y ajoutait une solution de bromure de cyanogène dans l'éther, qui se trouvait dans une burette, jusqu' à léger excès. Après l'avoir filtré, le liquide fut évaporé au bain marie; en y ajoutant ensuite de l'eau, le corps de Mr. Cloëz se déposa, qui fut lavé avec de l'eau. Par le repos il se solidifia après quelque temps et après avoir été délivré des parties liquides, par une compression entre des doubles de papier buvard, on obtint un produit solide (P), qui dissous dans l'alcool s'en sépara lentement à l'état liquide, et cristallisa (C) peu après en y ajoutant un peu d'eau et en le plaçant sous une cloche. Quand on dissout P dans l'alcool et qu'on y ajoute beaucoup d'eau, il s'en sépare tout de suite un corps liquide qui donna, à une température relativement basse, dans un exsiccateur, des

cristaux effloresçants (A); l'eau mère donna une substance cristalline (B) gardant son éclat comme C.

L'analyse a donné les chiffres suivants:

Trouvé				Calculé.
A.	B.	C.		$3(AzCOC_2H_5)$.
50.4	50.6	50.7	C	50.7
7.4	7.4	7.1	H	7.0
19.7	—	—	Az	19.7.

Le point de fusion de ces corps se trouvait environ à 29°. Ils donnaient avec de la potasse de l'acide cyanurique et doivent être regardé comme du cyanurate normal d'éthyle.

Avec l'alcool B on obtint un corps liquide correspondant, soluble pour la plus grande partie dans l'eau, comme le produit de l'alcool A, quoique tous les appareils employés furent séchés avec le plus grand soin. Après un repos de deux mois en été le corps d'une même préparation donna les résultats suivants par l'analyse:

Trouvé.				Calculé $x(AzCOC_2H_5)$.
49.5	49.5	—	C	50.7
7.1	7.2	—	H	7.0
—	—	20.1	Az	19.7.

Dèsque la température du local s'abaissa il s'en sépara en grande quantité du cyanurate normal d'éthyle.

L'auteur se propose d'examiner plus minutieusement et le cyanurate normal d'éthyle et le corps de Mr. Cloëz.

Expériences thermochimiques sur l'ozone.

PAR E. MULDER ET H. G. L. VAN DER MEULEN [1]).

Il y a environ dix ans qu'un des auteurs [2]) a indiqué pour la chaleur de transformation de trois molécules d'oxygène ordinaire en deux molécules d'ozone (3 OO = 2 OOO) un minimum de — 44000 c. Récemment Mr. BERTHELOT a tâché de déterminer cette constante au moyen d'une réaction exprimée par l'équation suivante:

$$As_2O_3Aq, OO - As_2O_3Aq, 2\ OOO = OO, OO, OO.$$

Une de ses expériences conduit à la valeur — 47000 c. Les auteurs ont adopté comme Mr. BERTHELOT

$$As_2O_3Aq, OO = 78280\ c.$$

Mais ils ont modifié de la manière suivante la méthode de Mr. BERTHELOT en déterminant la valeur de As_2O_3Aq, 2 OOO.

1. L'oxygène ozonifié fut conduit de l'appareil à effluve d'abord dans un réservoir en verre rempli d'eau et ensuite dans le ballon en verre calorimétrique.

2. Le tube inducteur fut pourvu à son extrêmité placée dans le ballon, de plusieurs tubes capillaires.

3. Un aspirateur fut en connection avec le tube abducteur du ballon calorimétrique.

4. L'acide arsénieux fut dissous dans l'eau sans addition d'acide chlorhydrique.

5. On fit le titrage avec une solution d'iode dans de l'iodure de potassium.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. **15**. 511. In extenso Versl. en Meded. der Kon. Akad. van Wet. 2de Série XVI. 286.

2) Scheik. Aant. v. E. MULDER. II. (1871) p. 186, 189.

La valeur de $As_2O_3Aq, 2\,000$ fut calculée selon:

$$R = \frac{2m}{f}(b+p)\,q$$

où b représente le poids en grammes de la solution; p la valeur en eau du thermomètre, de l'appareil à absorption et du ballon en verre; q la différence en degrés Celsius de la solution avant et après l'expérience; f la quantité en grammes de l'ozone détruit par l'acide arsénieux; m le poids moléculaire de l'ozone (48); R le nombre de calories calculé de $As_2O_3Aq, 2\,000$. La chaleur spécifique de la solution était prise $= 1$. Voici les résultats des expériences:

	f.	*p.*	*q.*	*f.*	R.
I.	564.878	18.3	0.34°	0.14308	133000
II.	601.778	18.3	0.275	0.11558	141600
III.	579.778	18.3	0.5	0.19788	145000.

Selon les auteurs il est très probable que dans la première expérience l'oxygène ozonifié fut conduit trop vite (environ 9 litres en 3 minutes); ils ont encore d'autres raisons pour ne pas attacher autant de valeur à la première expérience qu' à la seconde et à la troisième, ainsi qu'ils prouveront plus tard en communiquant une autre série d'expériences.

Berthelot a trouvé en deux expériences:

I. $As_2O_3Aq, 2\,000 = 137600$ c.
II. „ $= 125600$
valeur moyenne 131600 c.

Ces chiffres conduisent à $OO, OO, OO = -47320$ c.
„ $= -59320$
valeur moyenne $= -53320$ c.

Berthelot attache le plus de valeur à

$$As_2O_3Aq, 2000 = 137600 \text{ c.}$$

En excluant les résultats de la première expérience on trouve pour

$As_2O_3Aq, 2\,000$	= 141600	pour 00, 00, 00	= — 63320 c.
„	= 145000	„ „	= — 66720
valeur moyenne	= 143300		= — 64820 c.

Les auteurs croient que la valeur la plus grande, à savoir $As_2O_3Aq, 2\,000 = 145000$ c., mérite surtout de la confiance.

Sur le chlorure de propylidène-β-chloré [1]).

PAR P. VAN ROMBURGH.

L'auteur a obtenu le corps susdit en traitant l'acroléine par le perchlorure de phosphore. Comme les distillations fractionnées ne donnèrent pas le corps pur, il l'a soumis à un courant de chlore et transformé ainsi le chlorure d'allyle-β-chloré qui le souillait, et lui faisait trouver des chiffres trop faibles dans le dosage du chlore, en propane tétrachloré. Par de nouvelles distillations il en retira le corps, bouillant de 146 à 148°, contenant 72.16 % de Cl. et inactif. Ce corps est un isomère de la trichlorhydrine normale, dont il a déterminé la structure en le traitant avec de la potasse caustique comparativement à la trichlorhydrine normale.

La dernière donne comme produit essentiel le chlorure d'allyle-α-chloré bouillant à 94° et donnant avec le chlore le propane tétrachloré de Mrs. Fittig et Pfeffer, bouillant à 165°. L'isomère de la trichlorhydrine parait être plus difficilement attaqué par la potasse et donne comme produit prin-

---

1) Bullet. d. l. Soc. chim. de Paris 37. 98.

cipal le chlorure d'allylidène, bouillant à 85°, tandis qu'il ne se forma qu'une petite quantité de chlorure d'allyle-β-chloré. C'est ce qu'on pouvait attendre d'un propane trichloré de la formule $CH_2Cl - CH_2 - CHCl_2$. Pour être plus sur il a fait réagir le chlorhydrate d'acroléine (aldéhyde-β-chloropropionique) sur le pentachlorure de phosphore; le produit de cette réaction bouillait de même de 146—148° et donnait avec la potasse les mêmes produits que l'isomère de la trichlorhydrine. Il se croit donc en droit de déclarer que Mr. GEUTHER s'est trompé en disant que le corps produit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine est la trichlorhydrine normale; selon lui c'est le chlorure de propylidène-β-chloré.

Sur la meilleure méthode de doser ensemble les alcaloïdes du quinquina [1]).

PAR Mr. J. E. DE VRIJ.

Mr. DE VRIJ a essayé la méthode de PROLLIUS et en y appliquant une petite modification elle lui semble préférable à toutes les autres méthodes connues. L'écorce pulvérisée 10 gr. (20 gr. quand elle contient peu d'alcaloïdes) est placée dans un flacon bien bouché et pesé; on y ajoute 200 gr. d'un mélange de 88 p. d'éther, 8 p. d'alcool de 92—95% et 4 p. d'ammoniaque et on l'agite de temps en temps. Après une heure on constate qu'il n'y a pas eu perte de poids; on verse la solution limpide dans un petit ballon et on en détermine le poids en pesant le flacon avec le résidu. Après

1) Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1882. 4.

avoir distillé l'éther on verse le résidu du ballon dans une capsule pesée d'avance en même temps qu'une baguette, et l'on chauffe au bain marie en remuant jusqu' à ce que le poids soit devenu constant. De ces données on calcule aisément la quantité d'alcaloïdes bruts.

Ensuite on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on y ajoute de la soude caustique et du chloroforme et on l'agite. Après 12 heures de repos la solution chloroformique claire est versée dans un petit ballon; on chasse le chloroforme, on dissout le résidu dans l'alcool et on le verse dans une capsule pesée d'avance avec la baguette et on le sèche au bain marie jusqu' à poids constant. Les alcaloïdes bruts pèsent $1^1/_2{}^0/_0$ du poids de l'écorce de plus que ceux qui sont purifiés.

D'ordinaire on pourrait se contenter de déterminer la quantité des alcaloïdes bruts et d'en soustraire cette différence.

On peut appliquer aussi la méthode sur des préparations du quinquina.

Cette méthode donne les mêmes résultats que celle avec l'alcool et la chaux, mais les alcaloïdes obtenus par la méthode de Prollius sont moins colorés.

Sur le nouveau alcaloïde de Cinchona cuprea [1]).

PAR J. E. DE VRIJ.

Mr. J. E. De Vrij communique qu'il a examiné le nouveau alcoloïde de Cinchona cuprea (de l'Amérique méridionale) qui a été découvert presqu'en même temps et indépendam-

1) Pharmaceutisch Weekblad. 8 Jan. 1882.

ment par Mrs. W. George Whiffen, David Howard et Dr. Paul, et nommé ultraquinine par le premier, homoquinine par le second. Mr. De Vrij a remarqué qu'il est moins soluble dans l'éther que la quinine et qu'il se cristallise très bien par ce liquide et en outre qu'il se distingue de la quinine par le peu de solubilité du sulfate acide dans l'alcool de 92—95%.

Dosage de la quinine au moyen du iodosulfate de quinoïdine [1]).

PAR J. E. DE VRIJ.

L'auteur prépare ce corps en traitant une partie de quinoïdine ordinaire avec deux parties de benzine au bain marie; à la solution obtenue il ajoute un excès d'acide sulfurique faible. On dose l'alcaloïde amorphe dans une petite portion de la solution aqueuse du sulfate acide de quinoïdine et on y ajoute lentement une solution d'une partie d'iode et deux d'iodure de potassium dans l'eau, sur deux parties de l'alcaloïde, en remuant sans cesse. Il se forme un précipité orange formant une masse résineuse si l'on chauffe un peu. Lavé avec de l'eau chaude et séché au bain marie, on l'extrait avec six parties d'alcool bouillant, de 92—95%. La solution limpide est évaporée au bain marie et le résidu est dissous dans 5 p. d'alcool froid.

Cette solution alcoolique sert à précipiter la quinine contenue comme sulfate acide dans une solution alcoolique de 92—95%, sous forme de hérapathite, ayant selon les analyses de Mr. Jörgensen la composition constante $4C_{20}H_{24}Az_2O_2$, $3H_2SO_4$, $2HI$, I_4.

---

1) Pharmaceutical Journal 21 Janvier 1882.

L'hérapathite est recristallisé par l'alcool, lavé avec une solution saturée d'hérapathite pur, séché à 100° et pesé. Une partie correspond à 0.55055 de quinine pure anhydre. On calcule la quantité restant dissoute dans les eaux mères, en se servant des données de Mr. Jörgensen (qui a trouvé qu' à une température de 16° 100 p. d'une solution saturée dans l'alcool de 90% contiennent 0.125) et on l'ajoute au poids trouvé de l'hérapathite. Si la température diffère de 16° il faut déterminer la solubilité de l'hérapathite à la température donnée; ce qui se fait aisément selon Mr. Oudemans en dosant avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium, qui donne l'iode contenu sous forme d'acide jodhydrique, c'est à dire le tiers de la quantité totale, à savoir 21.4%.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Recherches thermochimiques sur l'ozone.

PAR E. MULDER ET H. G. L. VAN DER MEULEN.

Pour la détermination de la valeur thermochimique de OO, OO, OO, ou, autrement dit, de la quantité de chaleur en calories devenant latente quand on transforme 3 OO en 2 OOO, c'est à dire 3 molécules d'oxygène ordinaire en 2 mol. d'ozone (non compris la chaleur de condensation moléculaire, voyez plus bas) nous sommes partis antérieurement [1]) de l'équation As_2O_3Aq, OO — As_2O_3Aq, 2 OOO = OO, OO, OO. La valeur de As_2O_3Aq, 2 OOO (la chaleur de combinaison de deux atomes d'oxygène, provenant de deux molécules d'ozone, avec une molécule d'acide arsénieux dissous dans l'eau, en formant de l'acide arsénique [2]) peut-être déterminée par une expérience directe, ce qui n'est pas le cas pour celle de As_2O_3Aq, OO.

De même que Mr. BERTHELOT nous avons pris pour cette valeur 78280 C, mais avec l'intention d'y revenir plus amplement, car la valeur de OO, OO, OO, est déterminée en grande partie par celle de As_2O_3Aq, OO. On pourrait même

---

1) Versl. en Meded. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. 2de Serie, **16**, 286.
2) l. c.

se demander, si la valeur de As_2O_3Aq, OO rentre dans le domaine de l'observation. Avant de passer à la communication d'une nouvelle série d'observations sur la détermination de la valeur de $As_2O_3Aq, 2\,OOO$, nous essaierons de résoudre la question soulevée.

Sur la valeur calorimétrirue de As_2O_3Aq, OO.

D'abord nous ferons la remarque, qu'il ne faut point perdre de vue, que l'expression thermochimique As_2O_3Aq, OO a une tout autre signification que celle de $As_2O_3Aq, 2\,O$. En effet la dernière représente la chaleur de combinaison de deux atomes d'oxygène libres avec As_2O_3Aq, tandis que la première se rapporte à une molécule d'oxygène ordinaire.

Or l'on croyait pouvoir déterminer indirectement la valeur de As_2O_3Aq, OO en oxydant une solution aqueuse d'acide arsénieux au moyen d'acide iodique en se servant en même temps de plusieurs autres constantes (voyez plus bas). C'était de cette manière, que Thomsen [1]) croyait pouvoir adopter pour la valeur de As_2O_3Aq, OO 78360 c, tandis que Favre et Silbermann [2]) donnèrent 78200 c.

Pour répondre à la question, jusqu'à quel point peut être déterminée la constante de As_2O_3Aq, OO, il faut d'abond faire attention à celle de $As_2O_3Aq, 2\,O$; la raison en sera donnée plus tard. Pour trouver la valeur de $As_2O_3Aq, 2\,O$ au moyen de l'acide iodique, il faut avoir cinq équations thermochimiques, à savoir:

1) $2\,IO_3HAq, 3\,As_2O_3Aq = 3\,(As_2O_3Aq, 2\,O) - 2\,(IHAq, 3O)$.
2) $IHAq, 3\,O = I, 3\,O, H, Aq - I, H, Aq$.
3) $5\,IHAq, IO_3HAq = 3\,(2H,O) - 5\,(I, H, Aq) - I, 3\,O, H, Aq$.
4) $IKAq, Cl = Cl,H,Aq - I, H, Aq + KOHAq, HClAq$
$- KOHAq, HIAq$.
5) $Cl, H, Aq = Cl, H + Cl\,H, Aq$.

---

1) J. f. pr. Chem. **11**, 147, 177.
2) J. de Pharm. Chim. T. **24**, 24 (nous n'avons pas lu ce mémoire).

On peut déterminer directement par l'expérience:

$$2\,IO_3HAq,\ 3\,As_2O_3Aq.$$
$$5\,IHAq,\ IO_3HAq.$$
$$KOHAq,\ HClAq.$$
$$KOHAq,\ HIAq.$$

L'observation ne donne pas directement:

$$IKAq,\ Cl$$
$$Cl,\ H$$
$$2\,H,\ O.$$

Il y a encore d'autres valeurs telles que $3\,IHAq,\ 3\,O$ etc. qui ne se prêtent pas à une détermination directe par l'expérience, mais elles peuvent être déduites de valeurs précédentes (voyez plus bas).

Posons pour abréger:

$$2\,IO_3HAq,\ 3\,As_2O_3Aq = a$$
$$5\,IHAq,\ IO_3HAq = b$$
$$KOHAq,\ HClAq = d$$
$$KOHAq,\ HIAq = e$$
$$ClH,\ Aq = f$$
$$IKAq,\ Cl = z$$
$$Cl,\ H = y$$
$$2\,H,\ O = x,$$

alors l'équation 5 devient:

5) $Cl, H, Aq = y + f;$

de même on a pour l'équation 4:

4) $z = y + f - I, H, Aq + d - e;$

pour 3:

3) $b = 3x - 5\,(y + f + d - e - z) - (I, 3O, H, Aq);$

pour 2:

2) $IHAq, 3\,O = 3x - 5y - 5f - 5d + 5e + 5z - b$
$- (y + f + d - e - z) = 3x - 6y - 6f - 6d +$
$+ 6e + 6z - b;$

et enfin:

1) $a = 3\,(As_2O_3Aq, 2\,O) -$
$- 2\,(3x - 6y - 6f - 6d + 6e + 6z - b).$

Par conséquent on a:

$$As_2O_3Aq, 2O = \tfrac{1}{2}a + 2x - 4y + 4z - 4f - 4d + 4e - \tfrac{3}{2}b.$$

Les valeurs de x, y et z peuvent être déterminées théorétiquement[1]) de la manière suivante:

$$2HH, OO = 2(2H,O) - O, O - 2(H, H)$$
$$HH, ClCl = 2(H, Cl) - Cl, Cl - H, H$$
$$2IKAq, ClCl = 2(IKAq, Cl) - Cl, Cl.$$

On en déduit les valeurs de $x = 2H, O$ de $y = H, Cl$ et de $z = IKAq, Cl$ comme suit:

$$2H, O = \tfrac{1}{2}(2HH, OO) + \tfrac{1}{2}(O, O) + H, H$$
$$H, Cl = \tfrac{1}{2}(HH, ClCl) + \tfrac{1}{2}(Cl, Cl) + \tfrac{1}{2}(H, H)$$
$$IKAq, Cl = \tfrac{1}{2}(2IKAq, ClCl) + \tfrac{1}{2}(Cl, Cl).$$

Ecrivons pour abréger:

$$\left.\begin{aligned} 2HH, OO &= m \\ HH, ClCl &= p \\ 2IKAq, ClCl &= q \end{aligned}\right\}$$ pouvant tous être déterminés directement par l'observation, et

substituons les valeurs de $2x$, $-4y$ et $+4z$ dans l'équation 1, alors on obtient (puisque $2x - 4y + 4z = m - 2p + 2q + O, O$):

$$As_2O_3Aq, 2O = \tfrac{1}{2}a - 4f - 4d + e - \tfrac{3}{2}b + m - 2p + 2q + O, O$$

et en y substituant les valeurs primitives de a, b etc.

$$As_2O_3Aq, 2O = \left\{\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}(2IO_3HAq, 3As_2O_3Aq) - 4(ClH, Aq) \\ &-4(KOHAq, HClAq) + 4(KOHAq, HIAq) \\ &-\tfrac{3}{2}(5IHAq, IO_3HAq) \\ &+2HH, OO - 2(HH, ClCl) \\ &+2(2IKAq, ClCl) + O, O \end{aligned}\right\} \text{(I)}.$$

La valeur de O, O (ne pouvant être déterminée directement) suit de l'équation:

$$As_2O_3Aq, 2O - O, O = As_2O_3Aq, OO \quad . \quad . \quad . \quad \text{(II)}$$

Cette valeur de O,O introduite en (I) donne enfin l'équation:

$$As_2O_3Aq, OO = \left\{\begin{aligned} &2HH, OO - 2(HH, ClCl) \\ &+4(KOHAq, HIAq) - 4(KOHAq, HClAq \\ &+\tfrac{1}{2}(2IO_3HAq, 2As_2O_3Aq) \\ &-4(ClH, Aq) + 2(2IKAq, ClCl) \\ &-\tfrac{3}{2}(5IHAq, IO_3HAq) \end{aligned}\right\} \text{(III)}$$

---

1) Scheikundige Aanteekeningen van E. Mulder (1871). II. p. 186 et suiv.

Or Mr. Thomsen trouva pour la valeur de As_2O_3Aq, OO 78360c, Favre et Silbermann 78200c, donc en moyenne 78283c, c'est la valeur adoptée par Mr. Berthelot. Outre la chaleur d'oxydation de l'acide arsénieux dissous dans l'eau par l'acide iodique, c'est à dire la constante de $2\,IO_3HAq, 3\,As_2O_2Aq$, on a encore besoin de sept constantes pour la détermination de la valeur de As_2O_3Aq, OO, ainsi qu'on le voit par l'équation (III).

Ce que nous avons dit ci-dessus suffira, comme nous l'espérons, pour faire ressortir — c'était justement le but de ce développement thermochimique, omis jusqu'ici — que la constante de l'expression As_2O_3Aq, OO peut être déterminée, sans avoir recours à quelque supposition, donnant une signification plus théorique aux valeurs numériques données.

Pour être plus complet nous ferons remarquer, qu'on peut donner différentes formules de structure à l'acide iodique telle que:

$$\begin{array}{c} O=I=O \\ | \\ O-H \end{array},\quad \begin{array}{c} O \\ \| \\ O=I=O \\ | \\ H \end{array},\quad I-O-O-OH,$$ etc. et que

chacun des trois atomes d'oxygène ne donnera pas la même quantité de cal. en oxydant (voyez l'équation 1 et 3). Cependant les atomes d'oxygène, produisant l'oxydation dans les équations 1 et 3 (deuxième membre), représentent des atomes libres d'oxygène et par conséquent indépendants de la chaleur de combinaison de chacun de ces atomes cédés par l'acide iodique; nous croyons donc, qu'en effet les équations données peuvent être considérées comme justes.

SECONDE SÉRIE DE DÉTERMINATIONS DE LA CONSTANTE DE $As_2O_3Aq, 2\,OOO$.

Méthode. Nous avons introduit les modifications suivantes:

1. Les tubes en verre, conduisant l'oxygène ozonifié au ballon calorimétrique, n'étaient pas réunis ensemble au

moyen de la cire à cacheter (la méthode de BERTHELOT), mais leurs extrémités étaient taillées de sorte qu'elles enfonçaient l'une dans l'autre pour autant que cela était nécessaire.

2. Le ballon calorimétrique était d'un poids beaucoup moindre, en vue de diminuer la valeur en eau du verre.

3. En joignant le réservoir en verre contenant l'oxygène ozonifié, à un autre au moyen d'un tube en verre (muni d'un robinet en verre) nous étions en état de conduire une quantité relativement forte du mélange gazeux dans le ballon calorimétrique et d'obtenir par conséquent une élévation de température d'environ un degré CELSIUS.

4. Nous avons employé un plus grand nombre de tubes capillaires, dans le but d'accélérer l'union de l'ozone avec l'acide arsénieux dans le ballon cal..

5. Nous nous sommes servis d'un autre thermomètre pour le ballon cal. que précédemment.

De plus nous avons recherché si l'air, conduit par le ballon cal. vers la fin de l'expérience, afin de mêler le liquide dans le ballon (pendant l'expérience ceci se fait par l'oxygène ozonifié entrant) et d'éloigner l'ozone du ballon et du tube inducteur, exerçait quelque influence thermique. Du reste il y avait encore de l'intérêt à le savoir, parce que pendant l'expérience même il pouvait y entrer de l'air à cause de l'aspiration et par une fermeture insuffisante des joints des tubes et des robinets et du bouchon du ballon; cet air en se mêlant à l'oxygène ozonifié pourrait entrer dans la solution contenue dans le ballon cal. (dans lequel il y aura du reste toujours un peu d'ozone; car on peut bien admettre que tout l'ozone n'est pas détruit par l'acide arsénieux). Il serait donc possible qu'il se formât un peu d'acide azotique et azoteux causant des fautes appréciables. Cette expérience de contrôle fut faite de la manière suivante.

L'air ordinaire (non purifié) fut emprisonné dans un réservoir en verre placé auprès d'un autre réservoir contenant l'oxygène ozonifié. Dans le ballon cal. on versa de l'eau distillée, d'abord on y fit entrer de l'air (en employant les

tubes capillaires et l'aspirateur) puis de l'oxygène ozonifié et ensuite de nouveau de l'air en observant la température du ballon. Le résultat fut qu'en faisant parcourir de l'air pendant 4 minutes la température resta à 19°,70; en y faisant entrer le courant d'oxygène ozonifié pendant 3 minutes elle se maintint et ne changea pas pendant 20 minutes où l'on rétablit le courant d'air ordinaire. Il est clair qu'on ne nota pas la température avant qu'une certaine quantité d'air ne fut introduite et que la température ne fut devenue constante. Elle fut par exemple évaluée à 19°,7025 un peu avant qu'elle fut notée, mais s'abaissa bientôt à 19°,7. Nous n'avons pas besoin d'ajouter que nous avons pris beaucoup de précautions quant au calorimètre.

Les résultats de l'expérience décrite sont donc:

a. Qu'en admettant que la formation des acides azoteux et azotique ait lieu effectivement, elle n'a aucune influence sensible. Du reste nous avons essayé de nous persuader, en laissant de l'oxygène ozonifié longtemps en contact avec une quantité relativement grande d'air atmosphérique, que l'ozone ne se combine pas avec l'azote, même en présence de l'eau, ainsi qu'il était déjà démontré par Mr. Carius et aussi par Mr. Berthelot.

On serait en droit de nous demander pourquoi nous n'avons pas pris de l'oxygène au lieu de l'air. La raison en est, en premier lieu, que l'oxygène préparé de la manière ordinaire par le chlorate de potassium (mélangé avec de l'oxyde de cuivre) contient presque toujours un peu de chlore (quelquefois même la réaction avec le papier à l'iodure de potassium est très-manifeste). L'oxygène employé dans la préparation de l'ozone fut non seulement séché par l'acide sulfurique mais en outre conduit par un tube avec de la chaux sodée. Dans la préparation de l'oxygène en grand cette purification des traces de chlore est assez pénible; ce ne serait pourtant pas une difficulté prépondérante si ce n'était que l'oxygène est presque toujours mélangé avec un peu d'air, entr'autres comme conséquence d'une

fermeture insuffisante, ce qui est excessivement difficile à éviter.

Mais revenons à notre expérience. Elle nous apprend encore:

b. que l'influence thermique de l'ozone et de l'eau n'est qu'insignifiante à ce qu'il parait.

c. que le bouchon du ballon calorimétrique ne semble pas non plus exercer quelque influence sur la température du liquide. Rappelons encore pour être plus intelligible (voyez la 1e Partie de ce travail N°. 2 de ce Recueil Extrait) que le ballon cal. est muni d'un bouchon par lequel passent les tubes inducteurs et abducteurs pour l'oxygène ozonifié, et un tube large en verre dans lequel le thermomètre est fixé au moyen d'un petit bouchon. Ce dernier tube plonge dans le liquide; l'ozone n'arrive donc jamais en contact avec le petit bouchon; mais il en sera tout autre pour le grand bouchon car, comme d'ordinaire tout l'ozone n'est pas décomposé, il viendra en contact avec lui et comme on le sait, l'ozone attaque le bouchon, il le blanchit et il se forme de l'eau. Cependant le bouchon du ballon cal. ne fut pas attaqué, pour autant qu'on peut en juger à l'oeil; il n'est donc pas trop hasardé d'admettre qu'il y a eu très peu d'ozone en contact avec le bouchon. On ne pourrait nier cependant qu'une fermeture tout à fait en verre serait préférable, quoiqu'elle donnerait des difficultés assez grandes dans le maniement de l'appareil. Après quelques efforts nous avons réussi, mais nous n'avons pas encore expérimenté avec elle.

Expériences. Avant de passer à la communication de nos observations thermochimiques sur l'ozone et l'acide arsénieux, nous entrerons dans quelques détails. Dans le dosage on a pesé la solution d'acide arsénieux et mesuré celle de l'iode dans l'iodure de potassium, comme nous l'avons indiqué antérieurement dans deux des trois expériences. 0,245 Gr. d'acide arsénieux dissous dans l'eau (sans acide chlorhydrique) jusqu'à un poids de 53.5575 gr. formait la solution normale, avec laquelle on déterminait la valeur de la

solution de l'iode. Au moyen de cette dernière fut dosé la quantité d'acide arsénieux contenu dans la solution destinée à être versée dans le ballon calorimétrique.

Pour controler autant que possible la pureté de l'acide arsenieux employé dans la préparation de la solution normale, l'iode fut purifié, comme dans la première série d'expériences [1]), par sublimation (mélangé d'abord avec de l'iodure de potassium). 1.27 Gr. de l'iode ainsi purifié furent dissous dans l'eau à l'aide de l'iodure de potassium jusqu'à un volume de 500 C.c. 9.4675 Gr. de la solution normale d'acide arsénieux exigeaient 43.82 C.c. de cette solution d'iode. Selon la théorie 9.4675 gr. de la solution normale auraient exigé 43.74 C.c. de la solution iodique (à supposer que l'acide arsénieux et l'iode fussent absolument purs); or un meilleur accord n'est pas à attendre. Inutile d'ajouter que nous avons employé le chiffre de 43.82 C.c..

Tandis que dans la première série d'experiences le poids du ballon cal. montait à 121.122 gr. il ne fut dans celle ci que de 81.7 gr..

Le nombre de calories se rapportant à As_2O_3Aq, 2 000 fut calculé selon la formule (ci-dessus [2]) communiquée)

$$R = \frac{2m}{f}(b+p)\,q$$

dans laquelle représente:

b. la quantité de la solution dans le ballon cal. exprimée en grammes.

p. la somme des valeurs en eau du thermomètre, de l'appareil à absorption et du ballon.

q. la différence en degrés Celsius de la solution avant et après l'expérience.

f. la quantité d'ozone en grammes détruit par l'acide arsénieux contenu dans le ballon.

m. le poids moléculaire de l'ozone: OOO = 48.

R. le nombre de calories calculé pour As_2O_3Aq, 2 000.

---

1) l.c p. 5 2) l.c. p. 5.

La chal. spéc. de la solution fut prise = 1; mais strictement ce n'est pas le cas, comme l'on sait, non seulement à cause de la présence des acides arsénieux et arséniques, mais pas même pour l'eau elle-même.

Dans nos expériences nous avions:

	b.	*p.*	*q.*	*f.*	R.
Exp. I	692.2	12.8	1.075	0.502	gr. 144900
„ II	671.55	12.8	1.0	0.4673	„ 140600
„ III	691.2	12.8	1.115	0.52588	„ 143300

Dans ces expériences on a employé environ 14—16 litres d'oxygène ozonifié.

La marche de la température fut la suivante (pour pouvoir connaître la marche de l'expérience on l'a notée chaque fois aprés 20 secondes):

Expérience I.		Expérience II.			Expérience III.		
13.88°	14.40	18.16°	18.66	19.16	18.925°	19.19	19.79
13.88	14.42	18.16	18.68	19.16	18.925	19.21	19.82
13.88	14.46	18.16	18.70	19.16	18.925	19.23	19.84
13.88	14.49	18.16	18.715	19.16	18.925	19.25	19.865
13.88	14.52	18.46	18.73	19.16	18.925	19.27	19.89
13.88	14.54	18.16	18.75	19.16	18.925	19.28	19.92
13.88	14.57	18.16	18.76	19.16	18.925	19.30	19.94
13.88	14.60	18.16	18.78	19.16	18.925	19.32	19.965
13.88	14.63	18.16	18.79	19.16	18.925	19.34	19.98
13.88	14.66	18.16	18.81	19.16	18.925	19.37	20.01
13.88	14.69	18.16	18.83	19.16	18.925	19.375	20.03
13.88	14.72	18.16	18.85	19.16	18.225	19.39	20.04
13.88	14.74	18.16	18.87		18.925	19.415	20.04
13.88	14.76	18.16	18.89		18.925	19.42	20.04
13.88	14.79	18.16	18.905		18.925	19.44	20.04
13.88	14.82	18.16	18.92		18.925	19.46	20.04
13.88	14.85	18.19	18.94		18.925	19.48	20.04
13.91	14.87	18.21	18.96		18.95	19.50	20.04
13.95	14.89	18.24	18.98		18.99	19.515	20.04
13.99	14.92	18.27	18.995		19.01	19.535	20.04
14.02	14.94	18.30	19.01		19.03	19.555	20.04
14.06	14.95	18.32	19.02		19.05	19.57	20.04

Expérience I.		Expérience II.		Expérience III.		
14.08	14.95	18.34	19.04	19.07	19.59	20.04
14.11	14.955	18.36	19.055	19.08	19.615	20.04
14.14	14.955	18.36	19.07	19.09	19.634	20.04
14.17	14.955	18.40	19.08	19.10	19.66	20.04
14.21	14.955	18.42	19.095	19.11	19.68	20.04
14.24	14.955	18.45	19.10	19.12	19.70	20.04
14.27	14.955	18.47	19.12	19.135	19.72	
14.30	14.955	18.49	19.13	19.15	19.74	
14.335	14.955	18.50	19.14	19.17	19.765	
14.36	14.955	18.52	19.15			
	14.955	18.54	19.16			
	14.955	18.56	19.16			
		18.58				
		18.60				
		18.62				
		18.64				

En comparant entr' eux les résultats de la première et de la seconde série d'expériences, pour ce qui regarde la constante, nous avons:

			As_2O_3Aq, 2 000
Sér.	I Expér.	I	133000 c.
	„	II	141600
	„	III	145000
„	II Exp.	I	144900
	„	II	140600
	„	III	143300

Quant à l'expér. I de la série I; nous avons déjà communiqué antérieurement [1]) que le courant d'oxygène ozonifié avait été très probablement trop rapide; en outre la solution arsénicale ne fut pas pesée pour le dosage dans cette expérience. En écartant cette expérience, on a comme moyenne des Sér. I et II:

---

1) l. c. p. 7.

moyenne		As_2O_3Aq, 2 000
Sér. I (sans exp. I)		143300 c
„ II		142900
	différence	400 c

Le résultat moyen de la Sér. I (sans l'expér. I) et de la Sér. II est donc:

Rés. moyen de Sér. I et II $\begin{matrix} As_2O_3Aq, 2\ 000 \\ 143100\ c. \end{matrix}$

L'augmentation de la température du ballon cal. fut relativement plus grande dans la seconde série que dans la première. Or comme l'oxygène ozonifié parcourait l'appareil plus lentement, il est très probable que la valeur 142900 c est un peu trop basse.

Berthelot [1]) trouva dans deux déterminations:

I	As_2O_3Aq, 000	= 137600 c
II	„	= 125600
	en moyenne	= 131600 c.

La différence avec Berthelot est donc:

$$143100 - 131600 = 11500 \text{ c.}$$

C'est a juste titre que Berthelot attache la plus grande valeur à 137600 c, mais nous aussi nous avons plus de confiance dans la plus grande valeur que nous avons trouvée, c'est à dire celle de 14500 c, ce qui donne avec Berthelot une différence de:

$$145000 - 137600 = 7400 \text{ c.}$$

Le résultat provisoire obtenu par nous, est donc: que nous avons trouvé la valeur de As_2O_3Aq, 2 000 plus grande que l'éminent thermochimiste.

Si l'on prend pour la constante de As_2O_3Aq, 00 = 78280 c (voyez p. 77) et pour la valeur de As_2O_3Aq, 2 000 = 143100 on a pour celle de 00, 00, 00

1) l. c. p. 3.

$$As_2O_3Aq, OO - As_2O_3Aq, 2\,OOO = OO, OO, OO$$
$$78280 - 14310 = OO, OO, OO$$
$$- 64820\,c = OO, OO, OO.$$

La valeur moyenne de Berthelot pour As_2O_3Aq, 2 OOO c'est à dire celle de 131600 c donne:

$$- 53320\,c = OO, OO, OO.$$

La valeur 137600 c (voyez plus haut) donne

$$- 59320\,c = OO, OO, OO$$

et notre valeur maximale de 145000 c

$$- 66720\,c = OO, OO, OO.$$

La valeur dernière, à savoir OO, OO, OO = — 66720 se rapproche probablement le plus de la vérité par les raisons ci-dessus indiquées.

Nous devons encore ajouter à ce qui précède que la forme OO, OO, OO se rapportant à la chaleur absorbée en transformant 3 OO en 2 OOO, ne comprend pas, dans notre cas, la chaleur de la condensation de 3 molécules d'oxygène ordinaire en deux d'ozone. La raison en est tout simplement que dans la réaction thermochimique:

$$As_2O_3Aq, 2\,OOO$$

la réaction chimique qui a lieu est:

$$As_2O_3 + 2\,OOO = As_2O_5 + 2\,OO;$$

autrement dit, deux molécules d'ozone donnent ici deux molécules d'oxygène ordinaire, le nombre des molécules gazeuses ne change donc pas.

Nous nous réservons de faire encore quelques séries d'expériences pour déterminer d'une manière plus précise la constante de OO, OO, OO, et nous y emploierons une méthode directe et une indirecte. Quant à la première, nous avons en vue celle avec le noir de platine, qui a montré effective-

les allotropies du soufre. Quant à l'oxygène ordinaire et á l'ozone, la différence relative d'énergie calculée à un atome d'oxygène O = 16 peut être estimée à non moins de 11000 c, ainsi qu'il résulte de ce qui précède. Or l'hypothèse, que la séparation des atomes de carbone exige un plus grand nombre de calories que celle des atomes d'oxygène, ne saurait être trop hasardée. Cependant il est possible que les molécules de carbone et de soufre p. e. à l'état solide (et le soufre aussi à l'état liquide) se composent de beaucoup d'atomes et que la différence du nombre d'atomes dans les allotropies est petitc. Les faits connus ne nous obligent pourtant pas du tout à admettre cette dernière supposition; et si l'on fait attention aux allotropies de l'oxygène — remarquant que l'ozone, qui n'a qu'un atome de plus que l'oxygène ordinaire, en diffère cependant beaucoup dans ses proprietés, étant peu stable p. e. — il nous parait probable, quoiqu'on n'a pas affaire à des gaz, qu'en premier lieu les allotropies stables du carbone pourront avoir le même nombre d'atomes dans la molécule. Quant au soufre il n'est pas moins probable p. e. pour les allotropies α-, β- et γ-, si l'on tient compte que le soufre γ qui contiendrait le plus d'énergie se forme du soufre α à une haute température (car le soufre à l'état de vapeur au dessus de son point d'ébullition doit être regardé comme étant le soufre γ ayant deux atomes dans la molécule); en outre le soufre α se transforme en le chauffant en soufre β qui possèdera relativement plus d'énergie.

En général on peut admettre, qu'une élévation de température pourra diminuer le nombre d'atomes dans la molécule. Pour le soufre il nous semble qu'il n'y a pas non plus de raison d'admettre un grand nombre d'atomes dans les molécules des allotropies et une petite différence dans ce nombre pour les molécules des différentes allotropies. Au contraire les petites différences d'énergie dans les allotropies du carbone et surtout du soufre comparées à la grande différence des allotropies de l'oxygène, semblent trouver une explication en admettant que probablement le nombre d'ato-

ment par l'expérience [1]) qu'il possède très probablement la propriété de transformer facilement l'ozone en oxygène ordinaire. Quant à la méthode indirecte, nous nous tiendrons, du moins d'abord, à celle de l'acide arsénieux, que nous pouvons encore un peu améliorer.

Nous espérons par exemple, de nous mettre en état de conduire, dans une troisième série d'expériences, non seulement l'oxygène ozonifié mais aussi l'air de réservoirs en verre, afin qu'ils soient tous les deux dans des conditions à peu près identiques. En même temps nous aurons soin de faire fonctionner l'aspirateur plus régulièrement, ce qui a trait à ce qui précède; car dans ce cas là seulement, pourra se montrer la nécessité d'introduire la formule de refroidissement.

Considérations théorétiques.

Comme ce qui précède se borne principalement à l'observation, nous voulons y joindre quelques vues théorétiques; car le sujet nous a porté à regarder les états allotropiques [2]) de quelques éléments d'un point de vue thermochimique.

ALLOTROPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE.

La différence relative de la quantité d'énergie que possède l'oxygène dans ses états allotropiques est très remarquable si on la compare à la différence se montrant dans les allotropies du carbone et du soufre p. e. Cette différence entre le graphite et le carbone amorphe, calculée à un atome, c'est à dire 12 = C, n'est pas plus grande que de 3000 c environ; et cette différence relative d'énergie semble même être trop petite pour être déterminée d'une manière assez exacte, dans

1) l. c. p. 8.

2) Handwörtb. Fehling, Art. Isomerie.

mes des allotropies du carbone (et du soufre) est le même. Ces dernières allotropies pourraient être causées par une différence dans l'arrangement des molécules, et on aurait a distinguer deux sortes d'allotropies, à savoir:

1ent une allotropie atomique

2ent une allotropie moléculaire.

Dans les allotropies atomiques ce sont les molécules elles-mêmes qui sont allotropiques, mais dans les allotropies moléculaires on peut regarder une différence de position relative des molécules comme la cause de la différence des propriétés. Nous espérons que ce qui précède pourra contribuer à fixer un peu plus l'attention sur ce point.

L'OZONE CONSIDÉRÉ PLUS EN DÉTAIL.

Dans tout ce qui précède nous sommes partis de la supposition, que les p. s. de l'oxygène et de l'ozone sont 16 et 24 donc les p. mol. 16×2 et 24×2 et les formules OO et OOO. Quant à l'affinité, on a adopté l'oxygène comme bivalent, donc: $O = O$ et $\begin{array}{c} O-O \\ \vee \\ O \end{array}$ ou $O - O - O$, dans le dernier cas il y aurait des affinités libres. En admettant que la chaleur de combinaison d'une affinité d'un atome d'oxygène avec une affinité d'un autre atome d'oxygène soit toujours la même, tant dans l'oxygène ordinaire que dans l'ozone, exprimé par: $\overset{I}{O}, \overset{I}{O} = y$, on est conduit à la formule $O - O - O$ [1]) pour l'ozone, parce que dans $3\,(O = O)$ et $2\left(\begin{array}{c} O-O \\ \vee \\ O \end{array}\right)$ il y a douze affinités qui se neutralisent deux à deux, et que par conséquent dans la transformation de l'oxygène ordinaire en ozone il ne pourrait pas y avoir absorption de chaleur, tandis que l'expérience démontre le contraire. Partant de l'hypothèse des affinités comme base de la structure relative,

1) Scheik. Aant. v. E. MULDER T. II, p. 186, 189. (1871).

ici de l'oxygène ordinaire et de l'ozone, on pourrait admettre que la valeur $\overset{I}{O},\overset{I}{O}$ n'est pas toujours la même. Or comme les atomes dans l'oxygène ordinaire et dans l'ozone ne sauraient être placés vis à vis de manière identique, ceci semble probable, à part même l'hypothèse des affinités.

Pour le moment on ne saurait faire autre chose que d'admettre provisoirement pour $O, O = y$ la même valeur, et dans ce cas l'ozone doit être regardé comme $O - O - O$; en faveur de cette opinion on pourrait alléguer le peu de stabilité de l'ozone, tandis que la structure $\begin{array}{c} O \\ \wedge \\ O-O \end{array}$ indiquerait une stabilité plus grande.

Le fait que ni la chaleur ni la lumière, mais seulement l'électricité peut transformer l'oxygène ordinaire en ozone, s'explique en tant que des molécules gazeuses chargées d'électricités différentes peuvent arriver temporairement à l'état de repos, ce qui est favorable à l'attraction des molécules et des atomes ainsi que l'électricité elle même.

HYPOTHÈSE SUR LA STRUCTURE DES ÉLÉMENTS.

On a traité maintes fois, surtout dans les dernières années, non seulement de la manière dont les éléments pourraient être construits, mais même on a fait des tentatives pour pénétrer par voie expérimentale jusqu'à la structure des éléments. Or il est connu qu'on ne pourrait pour le moment indiquer un fait quelconque qui nous oblige d'admettre qu'un élément et de même l'atome, puissent être disséqués, par les moyens dont la science dispose à présent; il est même très-peu probable que l'électricité à son maximum de tension pourrait disséquer l'atome. Pourtant il pourrait y avoir de l'intérêt, d'examiner quelles hypothèses sur la structure de la matière ont leur droit d'existence. A notre connaissance l'hypothèse suivante n'a pas encore été énoncée mais nous y ajouterons que sa valeur est naturellement très relative ;

c'est celle, que l'atome prétendu peut être regardé comme l'atome de premier ordre, construit d'atomes du second ordre, qui se composent eux mêmes d'atomes du troisième ordre et ainsi de suite jusqu'à l'infini. Cette hypothèse n'exclue nullement l'unité de la matière. Selon elle, l'atome serait composé infiniment, et chaque tentative d'obtenir une connaissance complète de la matière se heurterait à l'impossibilité, de faire un chemin indéfiniment long d'expériences.

Utrecht, 24 Décembre 1881.

Série d'inflammations assez paradoxales.

PAR L. C. LEVOIR.

Durant les expériences entreprises sur de nouvelles méthodes propres à faire éclater les obus, j'ai observé qu'une balle cylindrico-ogivale, percée d'un bout à l'autre et remplie de fulmi-coton, en contact avec de la poudre éclatant dans un fusil, ne s'allume pas et que la balle intacte peut être retrouvée dans une cible remplie d'un mêtre de vieux cordages.

Une autre fois une queue traînante de fulmi-coton put être retirée intacte de la balle.

Cela m'a fait penser, que la température d'explosion s'élevait avec la pression?

Poursuivant ces recherches j'ai trouvé qu'à la pression ordinaire de l'atmosphère on peut humecter la poudre à canon avec un mélange de volumes égaux de pétrole et de sulfure de carbone. Quand on l'allume alors on voit en premier lieu brûler le sulfure; ensuite le pétrole s'allume, tandis que plustard enfin la poudre à canon s'enflamme.

Delft, 20 Mai 1882. *Laboratoire de l'Ecole Polytechnique.*

Sur la préparation du gaz carbonique pour le dosage de l'azote suivant une modification du procédé de M. Dumas.

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Dans le Zeitschrift fuer anal. Chemie XXI, 63 Mr. BERNTHSEN fait observer que si, pour le dosage de l'azote dans l'analyse élémentaire, on tire le gaz carbonique du marbre dans un appareil ordinaire pour la préparation de ce gaz, l'analyse donne toujours de trop grands volumes d'azote, parce que le gaz carbonique ainsi obtenu entraîne du marbre de notables quantités d'air.

On obtient un gaz carbonique, fort propre au susdit but, en versant de l'acide sulfurique concentré sur de la craie moulue, laveé et séchée à l'air.

Nous nous sommes convaincus que ce gaz carbonique ne contient pas de quantités sensibles d'air et nous nous en sommes servis le plus souvent dans les dosages de l'azote que nous avons publiés dans notre mémoire: „Sur la quinoléine du goudron de houille et des alcaloïdes du quinquina, etc."

Etude des propriétés thermochimiques de l'ozone.

PAR E. MULDER ET H. G. L. VAN DER MEULEN.

APPENDICE DE LA DEUXIÈME PARTIE. [1])

Dans une des équations émises antérieurement, un terme a été oublié, à savoir celui de: 3 (I. I) dans l'équation (3). Celle-ci devient donc:

$$5\,IHAq, IO_3HAq = 3\,(2\,H, O) - 5\,(I, H, Aq) - \\ - I, 3\,O, H, Aq + 3\,(I, I)$$

De ceci on peut déduire que:

$$As_2O_3Aq, OO \text{ devient:}$$

$$As_2O_3Aq, OO = \left\{ \begin{array}{l} 2\,HH, OO - 2\,(HH, ClCl) \\ + 4\,(KOHAq, HIAq) \\ - 4\,(KOHAq, HClAq) \\ + {}^1/_3\,(2\,IO_3HAq, 2\,As_2O_3Aq) \\ - 4\,(ClH, Aq) + 2\,(2\,IKAq, ClCl) \\ - {}^2/_3\,(5\,IHAq, IO_3\,HAq) \\ + 2\,(I, I) \end{array} \right.$$

---

1) Verslagen en mededeelingen der Koninkl. Akademie v. Wetenschappen 2de reeks, Deel XVII; Ce Receuil p. 73 et suiv.

Adoptant:

$$2\,HH, OO = 136870^c$$
$$HH, ClCl = 44002$$
$$KOHAq, HIAq = 13675$$
$$KOHAq, HClAq = 13744$$
$$2\,IO_3HAq, 3\,As_2O_3Aq = 149975$$
$$ClH, Aq = 17314$$
$$2\,IKAq, ClCl = 52418$$
$$5\,IHAq, IO_3HAq = 83332,$$

la valeur de As_2O_3Aq, OO deviendra:

$$As_2O_3Aq, OO = 78607^c + 2\,(I, I).$$

Auparavant on avait supposé: $As_2O_3Aq, OO = 78283^c$, ce qui ne diffère pas sensiblement de 78607^c (la valeur de $2\,HH, OO$ devra peut-être subir une correction).

Puisque:

$$As_2O_3Aq, OO - 2\,(I, I) = 78607^c,$$

il s'en suit que dans:

$$As_2O_3Aq, OO - As_2O_3Aq, 2\,OOO = OO, OO, OO,$$

la valeur de OO, OO, OO doit être modifiée, et alors on aura pour $As_2O_3Aq, 2\,OOO = 145000^c$:

$$78607 + 2\,(I, I) - 145000^c = OO, OO, OO \text{ ou}$$
$$-\{\,66393 - 2\,(I, I)\,\} = OO, OO, OO.$$

La valeur de la constante sera donc plus grande ou plus petite qu'on ne l'avait admise antérieurement. I, I est inconnu pour le moment, mais pourra être trouvé par la détermination directe de OO, OO, OO au moyen du noir de platine, ce qui serait le premier exemple d'un dosage de la chaleur de combinaison d'atomes libres.

Utrecht, 22 Mai 1882.

EXTRAITS.

Recherches sur la diffusion de quelques composés organiques et inorganiques.

PAR J. D. R. SCHEFFER [1]).

Mr. FICK [2]) fut le premier qui, guidé par les lois relatives à la conductibilité pour la chaleur et l'électricité, développa la théorie de la diffusion des liquides, en supposant que la quantité d'un sel, qui d'une solution quelconque passe par une section déterminée, est proportionelle à la surface de cette section et à la différence de concentration entre deux couches liquides voisines; cette supposition s'exprime par l'équation

$$d.S = k.q.\frac{du}{dx}.dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dans laquelle dS représente la quantité de sel, qui dans le temps dt passe par la couche horizontale x, q l'étendue de la surface, du la grandeur de la différence de concentration entre la eouche x et la couche voisine éloignée de la précédente d'une distance dx.

---

1) Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 2e Reeks. Deel XVII. bl. 312 en verv.

Une traduction allemande de ce mémoire a paru dans les Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft. 15e Jahrgang. S. 788 u. f.

2) Annales de POGGENDORFF, T. 94. p. 59 et suiv.

D'après la formule donnée la constante de diffusion est la quantité de sel, qui à l'état stationnaire passe dans l'unité de temps par l'unité de surface, quand la hauteur de l'appareil à diffusion est égale à l'unité, et quand aux deux bouts de l'appareil la différence de concentration est toujours égale à l'unité.

Puisqu'il n'y a aucun signe distinctif, facile à côntroler, qui indique le moment où l'état stationnaire s'est établi, MM. Simmler et Wild ont donné plusieurs autres méthodes, qui permettent de déterminer la valeur de k, quand on connaît l'état initial du système liquide et sans que l'on aît à se précoccuper de son état stationnaire.

C'est une de ces méthodes, que Mr. Scheffer a choisie comme point de départ de ses recherches sur la constante de diffusion de quelques corps organiques et minéraux.

MM. Simmler et Wild ont donné la formule suivante:

$$Q = \frac{8\, u_0\, q\, h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos \frac{2p+1}{2h} \pi h'}{(2p+1)^2} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\right)^2 k T} \right\}. \quad (2)$$

dans laquelle Q signifie la quantité de sel, qui se transporte du cilindre à diffusion dans l'eau ambiante dans le temps T, écoulé depuis le début de l'expérience; u_0 la concentration de la solution employée; h la hauteur du cilindre à diffusion; h' la distance du bord supérieur du cilindre à la surface de séparation entre la solution employée et l'eau; q la surface de la section du cilindre et k la constante de diffusion.

Si l'on remplit le cilindre exactement jusqu'au $^2/_3$ de sa hauteur de la solution du corps à examiner, on a $h_1 = {}^1/_3\, h$ et la formule (2) se transforme en la suivante:

$$Q = \frac{2 u_0 q h}{3} - \frac{4\sqrt{3}\, u_0 q h}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{49} e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 k T} + \text{etc.} \right\}. \quad (3)$$

La quantité de la solution introduite dans le cilindre est alors $Q_0 = \frac{2\, u_0\, q\, h}{3}$ et après la diffusion il en reste la quantité

$$Q_0 - Q = \frac{4\sqrt{3}u_0 q h}{\pi^2}\left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{etc.} \right\} . \quad (4)$$

qui exprimée en parties de la quantité de sel employé pourra être représentée par la formule:

$$\frac{Q_0 - Q}{Q} = \frac{6\sqrt{3}}{\pi^2}\left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{etc.} \right\} . \quad (5)$$

Suivant MM. Simmler et Wild il suffirait dans la plupart des cas de n'employer que le premier terme de cette série; Mr. Scheffer a préféré profiter de l'obligeance de son collègue Mr. D. J. Korteweg, qui a calculé les valeurs correspondantes de $\frac{Q_0 - Q}{Q}$ et du quotient $\frac{kT}{h^2}$ et les a réunies en un tableau, qui au moyen d'une interpolation linéaire permet d'évaluer très facilement les valeurs de k quand les termes T et h sont connus.

Les conditions requises pour que la formule (3) soit valable, sont celles-ci:

1° Que la substance à examiner ne puisse se diffuser par la surface inférieure du cilindre. Cette condition s'obtient par l'usage de cilindres en verre fermés au bout inférieur.

2° Qu'au niveau des cilindres on aît toujours une concentration du liquide égale à zéro.

Afin de satisfaire à la dernière condition MM. Simmler et Wild ont proposé de ne pas mettre le cilindre à diffusion sur le fond du réservoir à eau, (comme l'ont fait M.M. Graham et Marignac) mais au contraire de le suspendre aussi haut que possible dans la masse d'eau environnante; Mr. Scheffer a suivi les indications de MM. Simmler et Wild en plaçant les cilindres à diffusion dans la partie supérieure de grands verres cilindriques, et en les étayant sur deux baguettes de verre fixées aux parois opposées par des disques en liège et dirigées de telle manière que les cilindres

à diffusion eussent autant que possible une position verticale. De la sorte il était possible de mettre une distance considérable entre la marge supérieure du cilindre et le fond du réservoir. La distance entre le niveau de l'eau et le bord du cilindre submergé n'était que de $^1/_2$ c. M.

Les premières expérienses de Mr. Scheffer avaient en vue de s'assurer de la valeur de sa méthode; précaution d'autant plus nécessaire que, en dehors des difficultés pratiques qu'elle entraîne, il y avait lieu de se demander, si la formule (1) de Mr. Fick, (qui probablement est valable, quand en suite de la diffusion, il se sera établi une transition successive entre la solution de la substance à examiner et l'eau) sera de même applicable au début de l'expérience, où il doit y avoir une transition subite d'une concentration assez grande à une concentration très faible et où par conséquent le quotient $\frac{du}{dt}$ aquiert des valeurs très considérables. Elles furent executées avec des solutions aqueuses de l'acide chlorhydrique, substance ayant une constante de diffusion très-élevée; elles durèrent de 1 à 18 jours, de sorte que la quantité d'acide restée dans les cilindres variait de 97—38 p. C. Pour maintenir une température aussi constante que possible pendant la durée de l'expérience dans les liquides de l'appareil, celui-ci était serré dans une grande caisse en bois, doublée de paille et placée dans une cave. Les réservoirs à eau avaient des dimensions telles, que la solution d'acide chlorhydrique pouvait se diffuser dans 40 fois son poids d'eau.

Il va sans dire, que l'auteur prit toutes les précautions nécessaires, en arrangeant les cilindres à diffusion, pour éviter autant que possible le mélange subit de l'acide chlorhydrique employé et de l'eau superposée.

Quant à la quantité d'acide chlorhydrique, restée dans le cilindre après l'expérience, elle fut déterminée par le titrage avec une solution de potasse caustique, dont la teneur était connue.

Si l'on excepte quelques expériences, dont la durée n'était que d'un seul jour [1]), periode pendant laquelle la diffusion semble être plus active que dans la suite et si l'on prend en considération que la constante de diffusion varie avec la température et qu'on ne peut, en conséquent, comparer entre eux que les résultats des expériences, prises à la même température, on verra, en jetant un coup d'oeil sur le tableau suivant, que les valeurs obtenues pour *k* dans des circonstances diverses, s'accordent très-bien entre elles et que par conséquent la méthode semble être d'accord avec la théorie.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

N°.	Durée des expériences.		Acide resté dans le cilindre.	Température.	Const. de diffusion.	N°.	Durée des expériences.		Acide resté dans le cilindre.	Température.	Const. de diffusion.
	jours.	heures.					jours.	heures.			
1	1	1	0.9730	$7^1/_2$° C.	2.57	10	3	$1^1/_{12}$	0.8536	$8^1/_2$° C.	2.45
2	1	$23^1/_4$	0.9263	„	2.28	11	14	$^1/_2$	0.4495	„ „	2.16
3	3	$^1/_4$	0.8919	„	2.01	12	16	$1^7/_{10}$	0.4339	„ „	2.03
4	3	$23^1/_4$	0.8498	„	1.98	13	17	$19^5/_6$	0.3889	„ „	2.07
5	5	$^5/_6$	0.7848	„	2.14	14	1	$2^5/_6$	0.9785	9° „	2.06
6	6	$2^{11}/_{12}$	0.7455	„	2.04	15	1	$19^5/_6$	0.9424	„ „	2.21
7	8	$2^2/_3$	0.6833	8° C.	2.00	16	6	$1^3/_{20}$	0.6960	$15^1/_2$° „	2.51
8	10	$2^{11}/_{12}$	0.6021	„	2.00	17	6	23	0.6313	„ „	2.62
9	12	$^3/_{10}$	0.5524	„	1.97						

1) Il ne faut pas perdre de vue, que dans ces expériences une petite erreur dans la détermination de la quantité d'acide chlorhydriqus resté dans le cilindre aura une grande influence sur la valeur obtenue pour *k*.

Mr. SCHEFFER déduit de ses expériences, qu'en géneral pour obtenir des resultats dignes de confiance, il faut prolonger la diffusion jusqu'à ce que au moins 10 p. C. de la matière à examiner soient passés dans l'eau ambiante. Aussi dans les expériences suivantes la quantité de substance diffusée varia entre les limites de 10 à 50 p. C.

No.	Noms des substances examinées.	Nombre des expériences.	Concentration du liquide primitif dans le cilindre.	Durée des expériences.	Proportion de la substance diffusée [1].	Température.	Valeurs de *k*.
				jours.			
1	Acide oxalique	3	4-6 p. C.	9—13	0.12-0.18	$7^1/_2$° C.	0.68—0.72
2	Acide acétique	3	8 „	11	0.14-0.15	8 „	0.64—0.68
„	„ „	3	8 „	13	0.19-0.20	$14^1/_2$ „	0.77—0.86
3	Acide citrique	3	5-9 „	13	0,09-0.10	9 „	0.40—0.44
4	Acide tartrique	3	4-7 „	26—27	0.21-0.26	9 „	0.43—0.48
5	Acide succinique	3	5 „	18	0.19-0.20	15 „	0.54—0.55
6	Mannite	3	4,4 „	22—27	0.17-0.21	10 „	0.38—0.39
7	Acétate de sodium	7	3-1,3 „ (à l'état sec.)	20—25	0.28-0.40	14-15 „	0.63—0.75
8	Hydrate de chloral	4	5-8 p. C.	10—14	0.10-0.14	9 „	0.50—0.55
9	Chlor. d'ammonium	3	4,66 „	19—23	0.47-0.53	$11^1/_2$ „	1.30—1.34

Parmi les résultats obtenus par d'autres observateurs sur la diffusion des sels, on en trouve quelques-uns qui peuvent être comparés avec ceux de Mr. SCHEFFER. Mr. SCHUHMEISTER [2]) trouva pour la constante de diffusion du chlorure d'ammo-

1) La proportion de substance diffusée fut déterminée par l'analyse chimique du résidu resté dans le cilindre (analyse volumétrique dans le cas des acides, dosage du résidu laissé par l'évaporation dans le cas de la mannite etc., dosage de l'acétate de sodium sous la forme de NaCl et du chloral par la méthode de Mr. V. MEIJER.

2) On the diffusion of liquids 1879. Tübingen. H. Laupp.

nium 1.33 (concentration de la solution primitive 0.12; $t = 20^1/_2$ C.) valeur presque identique à celle qui a été obtenue par Mr. SCHEFFER.

Mr. GRAHAM [1]) dans ses expériences sur la diffusion de l'acide chlorhydrique trouva pour k la valeur 1.742 à 5° C.

Mr. SCHEFFER, en partant de ses treize observations faites à une température moyenne de 8° C. et de deux observations exécuteés à $15^1/_2$° C. calcule pour la valeur de k_8 : 2.07 et pour celle de $k_{15\cdot5}$ 2.57. En supposant que, entre les limites de 5° à 15° C., la vitesse de la diffusion varie suivant la formule $k_t = k_0 (1 + \alpha t)$, il déduit de ses résultats, que $k_0 (1 + 8 \alpha) = 2.07$ et $k_0 (1 + 15^1/_2 \alpha) = 2.57$, deux équations qui mènent aux valeurs $k_0 = 1.35$ et $\alpha = 0.666$. Quand on calcule la valeur de k_5 à l'aide de ces coefficients on trouve le chiffre 1.77 qui s'accorde très bien avec le chiffre donné par Mr. GRAHAM.

Mr. SCHEFFER de propose de continuer ses recherches afin de constater s'il y a quelque connexion entre la constante de diffusion des corps chimiques et leur poids moléculaire, leur volume moléculaire et leur structure intime.

Le mémoire de Mr. SCHEFFER, dont nous avons donné un extrait a été présenté à l'Academie des Sciences d'Amsterdam à la fin de l'année 1881.

MM. J. M. VAN BEMMELEN et H. C. DIBBITS, nommés rapporteurs, ont fourni une critique [2]) du travail de Mr. SCHEFFER, dont nous allons donner un résumé succinct.

Il ressort de l'ensemble des faits connus sur la diffusion des corps en solution, qu'en général nos connaissances à cet égard sont très incomplètes jusqu'a présent.

---

1) Ann. der Chemie und Pharmacie Bd. **121**.

2) Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen Afdeeling Natuurkunde. 2le Reeks. Deel XVII. p. 302 en verv.).

A ce point de vue, le travail de Mr. SCHEFFER a une importance incontestable, d'autant plus que, comme les rapporteurs ont pu le constater, il ne le cède en rien, quant au degré d'exactitude, aux expériences antérieures d'autres physiciens et notamment de MM. GRAHAM et SCHUHMEISTER.

MM. VAN BEMMELEN et DIBBITS, tout en applaudissant à une tentative sérieuse d'enrichir nos connaissances sur un sujet à peine ébauché, ont avisé de publier le mémoire de Mr. SCHEFFER dans les Comptes-Rendus de l'Académie Royale d'Amsterdam.

Cependant ils ont cru devoir faire quelques remarques, qui concernent en partie la manière d'agir de l'auteur et en partie le degré d'exactitude requis pour la recherche d'une relation quelconque entre la constante de diffusion et d'autres propriétés physiques et chimiques des corps examinés.

Quant à la manière d'expérimenter de Mr. SCHEFFER, il y a à remarquer:

1°. Qu'elle ne permet pas de satisfaire rigoureusement aux conditions exprimées dans la formule employée. En effet, celle-ci n'est valable que pour le cas où, immédiatement au-dessus de l'orifice du cilindre, la concentration du liquide est et reste égale à zéro. Selon l'opinion des rapporteurs par suite de la diffusion il se formera toujours une couche saline diluée à surface bombée au-dessus du bord de l'appareil; celle-ci aura pour effet:

a) de retarder la diffusion du sel contenu dans le cilindre,

b) d'augmenter d'une quantité inconnue la hauteur de la colonne liquide, représentant la solution saline soumise à la diffusion et enclavée dans le cilindre. Or, comme on a évalué la hauteur h par une mesure directe sur le cilindre en verre il s'en suit que dans le calcul on introduira toujours pour cette dernière une valeur trop petite.

Le retard de la diffusion se fera sentir surtout, si la distance entre le niveau de l'eau ambiante et le bord du cilindre est relativement petite. Sous ce rapport la distance de 5 m.M. adoptée par Mr. SCHEFFER semble insuffisante pour

exclure toute source d'erreur. (Mr. GRAHAM portait cette distance à 25 m.M.; M.M. SIMMLER et WILD proposèrent une distance de 6 à 9 m.M.).

Quant à la différence entre la valeur réelle et mesurée de h, il est clair, que la faute commise (inévitable en tout cas) pourra être de beaucoup réduite, si l'on fait usage de cilindres qui ne soient pas trop larges. Un diamètre de 18 m.M., celui des appareils de Mr. SCHEFFER semble trop grand aux rapporteurs: probablement il y aurait avantage à se servir de cilindres plus étroits.

Les sources d'erreurs signalées n'auront d'ailleurs aucune influence sur les valeurs relatives des constantes de diffusion; car à l'exception de l'acide chlorhydrique, l'auteur n'a fini ses expériences qu'après un laps de temps considérable; si l'on considère l'influence de la gravitation comme constante, dans cet intervalle les temps requis seront inversement proportionnels aux constantes de diffusion.

2°. Que l'auteur, à l'opinion des rapporteurs, a négligé de faire entrer en considération l'influence de la concentration de la solution primitive sur la constante de diffusion. Il est vrai, que cette influence, autant que l'on a pu en juger, ne se montrait pas dans les solutions de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acetate de sodium et de l'hydrate de chloral; mais il se peut bien, que les résultats des expériences n'étaient pas assez exactes pour la déceler. En effet il semble ressortir des expériences de Mr. WEBER, faites avec des solutions du vitriol de zinc à 20 et 30 p. c., qu'il y a une petite différence (d'environ 5 p. c.) à constater dans les constantes nommées et que la valeur de k diminue à mesure que la concentration va en croissant.

Mr. SCHUHMEISTER a trouvé des écarts plus considérables (allant jusqu'à 10 p. c.) en examinant le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, l'iodure de potassium et le bromure de lithium; il est remarquable, que ces écarts se manifestaient en sens contraire, comparés avec ceux qui ont été observés par Mr. WEBER.

Quant aux remarques, relatives au degré d'exactitude requis pour faire des recherches sur une connexion entre la constante de diffusion et diverses autres propriétés physiques et chimiques, M.M. les rapporteurs sont d'avis, que les écarts entre les résultats obtenus par l'auteur dans l'examen d'une seule substance sont encore trop considérables, pour permettre de se hasarder sur un terrain spéculatif. Ils font surtout ressortir l'influence très importante de la température sur la constante de diffusion. Si l'on prend en considération, que la valeur de la constante de diffusion du chlorure de potassium varie de 1 à 1.65 entre les limites de 2° C. et $21^1/_2$° C., et celle du sulfate de zinc de 0.1252 à 0.4146 entre les limites de 1.2° C. et 44.7° C., on est en droit de demander, quelles valeurs des constantes de diffusion devront être adoptées pour fournir la base des calculs que Mr. Scheffer à en vue d'exécuter; question difficile à résoudre, mais qui en tout cas exige un examen préalable quant à l'influence de la température sur les constantes de diffusion.

En outre, comme l'a remarqué l'auteur lui-même, il y a des substances, qui se hydratent, soit en formant un hydrate stabile, soit en formant un hydrate enclin à la dissociation. A cet égard, il semble préférable de s'occuper en premier lieu de l'étude des corps, qui semblent être anhydres dans les solutions.

Mr. Scheffer, ayant eu l'occasion de prendre note de la critique de M.M. van Bemmelen et Dibbits à répondu à leurs objections.

1°. Quant au retard de la diffusion à cause de la distance trop petite entre la surface de l'eau ambiante et le bord du cilindre, l'auteur a fait quelques expériences avec une solution d'indigo en se servant d'un appareil à diffusion, plongé

au fond d'un réservoir d'eau de sorte qu'il y eut une distance considérable entre le bord du cilindre et le niveau du liquide ambiant. Le résultat fut que la couleur, en se communiquant aux couches superposées, ne dépassa pas la surface de démarquation entre l'orifice de l'appareil à diffusion et l'eau située immédiatement au-dessus; elle se repandait par le bord du cilindre dans l'eau environnant le cilindre; celle-ci avait une couleur d'autant plus foncée que l'on approchait du fond du réservoir.

2°. Mr. Scheffer a fait quelques nouvelles expériences avec l'acide chlorhydrique en se servant de trois cilindres, à peu près égaux en dimension, mais situés à des distances très différentes du niveau de l'eau extérieure. Ainsi il a obtenu les résultats suivants:

Distance du niveau de l'eau jusqu'au bord du cilindre.	Durée des expériences.	Acide chlorhydrique resté dans le cilindre.	Température.	Valeurs de *k*.
$21^1/_2$ m.M.	4 jours	0.4613	$6^1/_2$° C.	1.842
$5^1/_2$ „	4 „	0.4410	„ „	1.866
12 „	4 „	0.4572	„ „	1.887

L'auteur déduit de ces resultats qu'en vérité la distance de $^1/_2$ c.M. entre la surface de l'eau ambiante et le bord du cilindre à diffusion est suffisante pour donner des valeurs exactes pour les constantes de diffusion.

Sur l'examen des eaux potables [1]).

PAR E. A. VAN DEN BURG.

L'auteur fait remarquer que dans cet examen il faut passer aussi vite que possible au dosage des substances organiques, de l'ammoniaque et des nitrites. Il lui est arrivé souvent que l'eau fraichement puisée ne donnât aucune trace de réaction sur les nitrites avec de l'iodure de potassium, de l'amidon et de l'acide sulfurique dilué, tandis qu' exposée à l'air pendant un temps très-court elle montre cette réaction immédiatement et avec beaucoup de force.

---

1) Pharmaceutisch Weekblad 7 April 1882.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la quinoléine du goudron de houille et des alcaloïdes du quinquina, et sur leur oxydation au moyen du permanganate de potassium.

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

(Suite de pag. 17).

OXYDATION DE LA QUINOLÉINE ET DE LA LEUCOLINE.

Nous nous sommes conformés exactement à la même méthode que nous avons suivie pour l'oxydation des alcaloïdes du quinquina [1]). Nous avons comme alors ajouté d'avance à la base suspendue dans de l'eau, et qu'il s'agissait d'oxyder, de la potasse caustique en poids environ égal à celui de la base, et cela afin d'être sûrs que le liquide resterait toujours alcalin. A la solution bouillante nous avons ajouté du permanganate de potassium en solution aqueuse de 4%, en la faisant couler par petites quantités à la fois. La quinoléine comme la leucoline s'oxyde facilement: en opérant avec 12 gr. de la base, il ne se montre après 10—15 heures plus d'huile dans le réfrigérant ascendant de LIEBIG, et le permanganate de potas-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **204**. 84.

sium reste intact. Sur 1 gr. de la base nous avons employé 7.8—10.4, en moyenne 9 gr., de cet oxydant.

Quelquefois, après que la plus grande moitié du permanganate de potassium eut été employée, il se montrait dans le réfrigérant de LIEBIG des aiguilles incolores dont nous n'avons pas recherché la nature.

Pour produits de l'oxydation nous avons trouvé de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide oxalique et, comme nous l'avons déjà mentionné dans la 1re partie de notre mémoire, un nouvel acide que nous avons nommé acide quinoléique.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE, DE L'AMMONIAQUE ET DE L'ACIDE OXALIQUE.

Nous avons à diverses reprises dosé l'acide carbonique, provenant de l'oxydation, et nous l'avons fait de la même manière qu'avec l'oxydation des alcaloïdes du quinquina [1]). Nous avons obtenu, sous forme d'anhydride carbonique, 25 à 29% du carbone contenu dans la base oxydée, témoin les chiffres suivants que nous avons obtenus avec la base purifiée ainsi que nous l'avons décrit plus haut.

	Base ayant servi à l'oxydation.	Liquide filtré		Acide carbonique.	
		masse totale	ayant servi au dosage du CO_2	trouvé	à déduire du total [2]).
I	1.9500 gr. de quinoléine	779 gr.	203 gr.	0.4279 gr.	0.0211 gr.
II	1.6871 „ „ „	1500 cent. cub.	250 cent. cub.	0.2627 „	0.0300 „
III	3.1157 „ „ leucoline	1500 „ „	250 „ „	0.4050 „	0.0335 „
IV	2.8601 „ „ „	1520 „ „	250 „ „	0.4584 „	0.0201 „

De ces données on obtient par le calcul, comme transformé en acide carbonique, pour

I : 27.1%; II : 29.9%; III : 25%; IV : 31.4%, du total de carbone, contenu dans la quinoléine ou dans la leucoline.

---

1) l. c. pag. 91.

2) Ce chiffre représente l'acide carbonique contenu dans la potasse caustique ajoutée au commencement de l'expérience.

L'ammoniaque et l'acide oxalique se présentent dans cette oxydation d'une manière constante, mais en quantités assez variables. Il paraît qu'il faut pour cela tenir compte des petites différences dans l'alcali libre que contient le liquide, dans la température du bain où le ballon d'oxydation est chauffé, et dans le plus ou le moins de rapidité avec laquelle on ajoute la solution du permanganate de potassium.

Qu'il nous soit permis de donner ici quelques chiffres comme résultat des nombreux dosages, que nous avons faits dans l'espoir d'approfondir, mieux que nous n'avions pu le faire, l'influence de chaque circonstance.

Les dosages ont eu lieu de la même manière qu'il a été indiqué dans notre mémoire cité plus haut, pag. 89 et 91.

Substance employée.	Chloroplatinate d'ammoniaque.	Platine.
I 2.7985 gr. de quinoléine	0.3015 gr.	0.1333 gr.
II 2.0725 „ „ „	0.3575 „	0.1590 „
III 2.8601 „ „ leucoline	0.3683 „	0.1600 „
IV 3.0288 „ „ „	0.5500 „	0.2420 „

Si l'on prend pour base du calcul le poids de platine obtenu, il résulte de ces chiffres que l'ammoniaque a atteint dans: I : 6.3%; dans II : 10.2%; dans III : 7.4%; dans IV : 10.6% de l'azote contenu dans la base.

Le liquide obtenu par l'oxydation ne contenait aucune autre base volatile, et l'oxydation de la quinoléine avait eu lieu presque complètement, témoin les pour-cent de platine qui se trouvaient dans le chloroplatinate. Dans I se trouvaient 44.2%, dans II 44%, dans III 43.5%, dans IV 44% de platine, au lieu des 43.9% qu'exige le chloroplatinate d'ammoniaque.

Substance employée.	Oxalate de calcium.	Oxyde de calcium.
I 2.7985 gr. de quinoléine	1.3448 gr.	0.5127 gr.
II 2.0725 „ „ „	1.2861 „	0.4852 „
III 2.8601 „ „ leucoline	0.4588 „ [1])	0.1734 „
IV 3.0288 „ „ „	2.1650 „	0.8125 „

1) Dans 500 centim. cub. du total de 1520 centim. cub. de la liqueur filtrée.

Par le calcul on déduit de ces données que dans I : 9.1%; dans II : 11.9%; dans III : 9.4%; dans IV : 13.7% du carbone contenu dans la quinoléine ainsi que dans la leucoline oxydées se sont séparés comme acide oxalique. La quantité d'oxyde de calcium que le sel contenait, approchait passablement de celle que requiert la théorie (l'oxalate de calcium contient 38.4% d'oxyde de calcium): I donnait: 39.1%, II : 37.7%, III : 37.4%, IV : 37.7% d'oxyde de calcium.

ACIDE QUINOLÉIQUE [1]).

Ainsi que nous l'avons déjà brièvement démontré dans la première partie de cette étude, les acides obtenus de la quinoléine du quinquina et de la leucoline se montrèrent entièrement identiques; par la suite nous les indiquerons l'un et l'autre sous le nom d'acide quinoléique, tandis que nous ajouterons les lettres C. et L. pour indiquer leur origine. Le même acide a été obtenu par SKRAUP [2]) dans l'oxydation de sa quinoléine obtenue par la synthèse.

Pour obtenir cet acide on neutralise par moyen de l'acide azotique le liquide jaune clair, obtenu après avoir séparé par filtration le précipité des combinaisons de manganèse; ensuite on le réduit à un petit volume par l'évaporation au bain-marie, et l'on éloigne l'azotate de potassium cristallisé.

---

1) Le mémoire de DEWAR (Proc. R. Soc. London **30**. 164) que nous avons indiqué page 4, et dans lequel il donne à l'un de ses acides $C_9H_9AzO_2$ le nom d'acide quinoléique, nous était inconnu lorsque nous fîmes choix de ce nom pour notre acide. Mais comme, à notre avis, il est probable que le composé auquel il a donné ce nom, se montrera identique avec son acide leucoléique, nous ne trouvons pas, quant à présent, la liberté de proposer un autre nom pour notre acide.

2) Monatshefte für Chemie **2**. 139. Pour autant qu'il a observé l'acide ses observations correspondent parfaitement aux nôtres. Nous nous permettrons seulement d'indiquer quelques petites différences.

La solution à laquelle on a ajouté une faible dose d'acide azotique est ensuite mélangée prudemment avec de l'azotate de calcium, afin de précipiter l'acide oxalique; l'oxalate de calcium est immédiatement séparé par fetrations et, après une plus grande concentration, la solution est précipitée au moyen de l'azotate de plomb. Après un repos suffisant on sépare par filtration le sel de plomb qui se laisse assez facilement décomposer au moyen de l'hydrogène sulfuré. La liqueur privée par filtration du sulfure de plomb, ayant été concentrée au bain-marie, l'acide s'y forme, quand elle se refroidit, en petits cristaux jaunes, souvent réunis en croûte.

C'est en suivant cette voie pour obtenir l'acide quinoléique que nous avons obtenu les meilleurs résultats. Nous n'avons pas trouvé que l'emploi de l'azotate d'argent au lieu de l'azotate de plomb pour la précipitation, d'après le précepte de Skraup, augmentât le rendement, que nous n'avons pu porter qu'à 55 % du poids de la base employée.

L'acide purifié par une recristallisation dans l'eau à laquelle on a ajouté du noir animal, se cristallise en petits cristaux compactes, qui conservent avec ténacité une légère teinte jaunâtre. La meilleure manière de les obtenir passablement incolores, c'est de laisser d'abord cristalliser une partie de l'acide de la solution saturée à chaud; cette partie enlevée emporte la substance colorante.

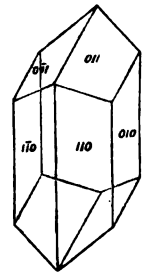
Monsieur le docteur A. Arzruni de Berlin a eu la bonté de nous communiquer sur la forme des cristaux de l'acide quinoléique (C) les détails suivants:

„Système des cristaux: clinorhombique.

$$a : b : c = 0{,}5418 : 1 : 0{,}6075,$$
$$\beta = 64^{\circ}\ 54'.$$

Faces observées: 110,011,010 et une face pyramidale $\overline{h}\,k\,l$, qui se trouve dans la zone $[011,\bar{1}10]$ mais qui ne pouvait pas être déterminée. Les cristaux, de couleur jaune miel, présentent un clivage parfait suivant 010. Les inclinaisons des faces entre elles sont les suivantes:

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA



	Mesuré.		Calculé.
110.010	63° 52′		
011.010	61° 11′		
011.110	57° 3′		
011.$\bar{1}$10	97° 44′	approxim.	96° 58′

Comme l'indique l'angle de contrôle, ces valeurs ne doivent pas être considérées comme exactes, ce qui était facile de prévoir parce que les cristaux étaient assez imparfaits et que leurs faces prismatiques étaient creusées en forme de selle.

Les faces du clinodome (011) au contraire étaient brillantes, quoique également pas tout-à-fait unies.

Le plan des axes est normal au plan de symétrie, et forme avec les arêtes [011.010] un angle de 14° dans l'angle aigu des axes β. La première bissectrice est l'axe de symétrie.

L'angle optique dans l'huile est pour la lumière de sodium de 34° 38′. La dispersion croisée n'est pas clairement visible."

L'acide n'est que peu soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, et encore celle-ci n'en dissout-elle pas considérablement.

33,5655 gr. d'une solution aqueuse, saturée d'acide quinoléique (C) à $6^1/_2$°, donnèrent 0,1827 gr. d'acide séché à 100°. 1 partie d'acide exige par conséquent à cette température 182. 7 parties d'eau pour sa solution.

32,7005 gr. d'une solution aqueuse d'acide quinoléique (L) à $6^1/_2$°, donnèrent 0,1780 gr. d'acide séché à 100°. Ainsi 1 partie d'acide sur 182. 8 parties d'eau.

Dans l'alcool l'acide se dissout très difficilement; dans la benzine il ne se dissout pas du tout; dissous dans l'eau il en est à peine enlevé par l'éther.

En solution alcaline, diluée et bouillante l'acide quinoléique est presque inattaquable par le permanganate de potassium; au contraire, quand la solution est acidulée d'acide sulfurique, l'acide quinoléique est facilement décomposé par cet oxydant [1]).

Déjà à 110° l'acide diminue de poids, lentement mais constamment. A 160° cette diminution devient plus rapide, tandis que la substance, en perdant de l'acide carbonique se transforme en acide nicotique. La même décomposition se produit pour l'acide quinoléique, bouilli dans l'acide acétique pur [2]).

Chauffé dans un tube capillaire, l'acide quinoléique pur commence à se brunir à 175°; si l'on augmente lentement la température, la couleur devient de plus en plus foncée et il se fond à 228°—230°. Au contraire chauffé rapidement, l'acide se fond à environ 180° en développant du gaz, pour redevenir solide et se fondre ensuite de nouveau à 228°. On n'a pas non plus observé de différence pour le point de fusion entre les acides quinoléiques C. et L.

L'acide ne contient pas d'eau de cristallisation. L'analyse nous a fait obtenir des chiffres qui mènent pour cet acide à la formule $C_7H_5AzO_4$; l'examen des sels nous a appris qu'il est bibasique; enfin la transformation en acide nicotique, qui est un acide monocarbopyridique, — transformation qui se produit facilement avec dégagement d'acide carbonique, — nous a montré que l'acide quinoléique doit être considéré comme un acide dicarbopyridique.

Conformément à ce qui précède un mélange intime d'acide quinoléique et d'oxyde de calcium fournit à la distillation une huile qui possède l'odeur caractéristique de la pyridine.

Dans la solution aqueuse, froide, modérément étendue, du quinoléate de potassium à l'état normal:

$CaCl_2$ donne un précipité gélatineux, en apparence amorphe,

---

1) Voir pour les détails la note à la fin de ce mémoire.

2) Comparez sur ces décompositions: page 121 et suiv.

qui ne se montre pas immédiatement et se transforme après quelque repos en jolis faisceaux de cristaux;

$BaCl_2$ un précipité gélatineux. Voir pour les détails l'article: sel de baryum.

$ZnSO_4$ ne produisait d'abord aucun précipité; après quelques heures cependant il s'en forme un qui, examiné au microscope consiste de jolies aiguilles.

$MnSO_4$; comme $ZnSO_4$; seulement les cristaux sont beaucoup plus petits.

$Co(AzO_3)_2$; comme $MnSO_4$; le précipité est rose.

$NiSO_4$ et $HgCl_2$; aucun précipité.

$FeSO_4$; couleur orange; après un long repos seulement, il se montre un précipité cristallin, jaune brun.

Fe_2Cl_6; un précipité jaune brun, en apparence amorphe.

$CuSO_4$; un précipité bleu clair, en apparence amorphe, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, même à l'état bouillant.

$Hg_2(AzO_3)_2$; un précipité blanc; aiguilles microscopiques.

$Pt(C_2H_3O_2)_2$; comme $Hg_2(AzO_3)_2$.

$AgAzO_3$; mentionné sous l'article: sel d'argent.

Les trois derniers précipités sont aussi très peu solubles dans l'eau.

Le quinoléate de potassium semble former des combinaisons doubles facilement solubles. En particulier dans la préparation du sel de cuivre la précipitation n'a lieu qu'après que plusieurs gouttes de la solution de sulfate de cuivre ont été ajoutées.

Les solutions de l'acide quinoléique (C) et de l'acide quinoléique (L) se comportèrent parfaitement de la même manière.

Si l'on chauffe, pendant quelques heures au bain-marie dans un tube fermé, de l'acide quinoléique suspendu dans de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique, il se forme un corps que nous tenons pour le quinoléate d'éthyle. On peut obtenir ce corps en réduisant le contenu des tubes, qui ne contiennent plus de substance solide, à un petit

volume par l'évaporation; après avoir redissous dans l'eau l'huile restante et neutralisé la solution au moyen de la soude, on l'agite avec de l'éther. Quand l'éther s'évapore, il reste une huile dont l'odeur rappelle vaguement l'éther composé, mais qui ne se volatilise qu'en se décomposant. Quand on essaye de la distiller, elle laisse dégager d'abord des gaz combustibles; puis à environ 300° il passe une huile, tandis que l'on sent une forte odeur de bases pyridiques; dans l'appareil distillatoire il reste un épais goudron.

L'analyse donne pour l'acide quinoléique les chiffres suivants (la substance séchée à 100°—110°):

I. 0.3840 gr. d'acide (C) donnèrent 0.1093 gr. H_2O et 0.7079 gr. CO_2;
II. 0.3186 „ „ (C) „ 22¼ cm. cub. Az. à 8°; barom. 752;
III. 0.3928 „ „ (L) „ 0.1100 gr. H_2O et 0.7187 gr. CO_2;
IV. 0.3141 „ „ (L) „ 21¼ cm. cub. Az. à 9°; barom. 769.

Calculé pour:	Trouvé:			
$C_7H_5AzO_4$	I.	II.	III.	IV.
C: 50.3%	50.3%		49.9%	
H: 3%	3.2%		3.1%	
N: 8.4%		8.3% [1])		8.3%

Pour établir une comparaison plus détaillée des acides des deux origines nous avons examiné les sels suivants:

---

1) Les dosages de l'azote, mentionnés dans ce mémoire (aussi dans la 1re partie) ont été faits en partie dans un tube ouvert, et de manière que pendant le développement de l'azote on pouvait interrompre la communication entre le tube de combustion et l'appareil produisant l'acide carbonique, en fermant un robinet de verre. Ces dosages donnèrent ordinairement un excédant de 0.5%—0.7%.

Plus tard, après un long passage d'acide carbonique, le bout postérieur du tube de combustion, qui avait été effilé, fut scellé à la lampe avant qu'on procédât à l'échauffement de la substance; et pour recueillir l'azote, resté après la combustion dans le tube de verre, la pointe postérieure du tube fut enfoncée dans le tube de caoutchouc relié à l'appareil pour la production de l'acide carbonique; après quoi cette pointe fut rompue. Ces dosages donnèrent un résultat beaucoup plus exact: environ 0.1% de moins. (Comparez page 92).

SEL ACIDE DE POTASSIUM.

Voici la manière dont nous avons préparé ce sel: une solution de l'acide dans l'eau étant divisée en deux parties égales nous avons neutralisé l'une des moitiés avec de la potasse caustique [1]), et ensuite ajouté l'autre. Dans la solution fortement concentrée le sel se forme en cristaux que Mr. C. BAERWALD, à la demande de Mr. le docteur A. ARZRUNI de Berlin, a eu la bonté de mesurer pour nous. Il nous a fait les communications suivantes:

„Cristaux asymétriques, clairs comme de l'eau, transparents, mais très imparfaits.

Faces observées: (001), (100), (010); en outre dans la zone [001.010]: $(0\bar{1}1)$, dans la zone [100.010]: (110) et (h 10), et dans la zone [100.001]: $(\bar{h}\, o\, l)$.

Vu les grandes différences des valeurs obtenues par la mesure, il a paru impossible de s'en servir pour le calcul des rapports des axes. Cependant l'identité des cristaux produits par l'acide (C) et l'acide (L) est confirmée par l'égalité de leur forme tabulaire produite par la prédominance de (010), par celle des valeurs des angles, qui se rapprochent aussi des résultats de la mesure obtenus par v. LANG (SKRAUP, Monatshefte fuer Chemie. **2**. 150); puis par leurs rapports analogues au point de vue optique (dans les uns et les autres une des directions d'extinction sur la face (010) forme environ 40° avec l'axe vertical dans l'angle obtus β); enfin par le même clivage suivant (001). Quoique v. LANG ne parle pas des deux dernières propriétés, on ne peut pourtant guère douter de l'identité des trois substances.

---

1) 0.9341 gr. d'acide (C) séché demandèrent pour la neutralisation 59.2 centim. cub. d'une faible lessive de potasse qui contenait 0.00729 gr. KOH par centim. cub.; 0 9827 gr. d'acide (L) demandèrent 61.7 centim. cub. de la même lessive. Le calcul montre que le sel normal contenait 31.6% et 31·3% de potassium. La théorie exige 32.5%.

Angle des Normales

	Baerwald.		v. Lang.
	Sel de l'acide (C).	Sel de l'acide (L)	
001.010	75° (approx.)	73° 54′	73° 50′
100.010	$69^3/_4$°—$70^1/_2$°	69° 54′	69° 40′
001.100	56° 22′	56° 5′	56°
110.100	$33^1/_2$° approx.		
010.0$\bar{1}$1	64° „		
$\bar{h}ol$.100	$32^1/_2$° „		
	α 71° 25′ (calculé)		
	β 54° 58′ „		
	γ 67° 54′ „		

Les écarts considérables auraient certainement diminué s'il y avait eu un plus grand nombre de cristaux propres à être mesurés. Mais la substance, de quelque manière qu'elle soit obtenue, paraît manquer totalement de la faculté de produire des cristaux parfaits, ce qui ressort également des données de v. Lang."

Le sel séché à l'air a la composition : $C_7H_4AzO_4K + 2\,H_2O$. Il perd son eau de cristallisation à 100° et peut alors être chauffé jusqu'à 195° sans perdre sensiblement de son poids.

I 1.12 gr. de sel de l'acide (C) séché à l'air, chauffé à 120° perdit 0.1659 gr. H_2O.

II 1.2696 gr. de sel de l'acide (L) séché à l'air perdit dans les mêmes circonstances 0.1900 gr. H_2O.

Calculé pour:	Trouvé:	
$C_7H_4AzO_4K + 2\,H_2O$	Sel (C)	Sel (L)
H_2O : 14.9%	14.8%	15%

L'analyse du sel anhydre nous donna les chiffres suivants :

I 0.2360 gr. de sel (C) séchés à 120° donnèrent un résidu de 0.0992 gr. K_2SO_4;

II 0.4940 gr. de sel (C) séchés à 140° donnèrent $29^1/_2$ centim. cub. Az. à 19° et sous une pression barométrique de 760 millim.

III 0.3199 gr. de sel (L) séchés à 120° donnèrent un résidu de 0.1350 gr. K_2SO_4.

Calculé pour:	Trouvé:		
$C_7H_4AzO_4K$	I	II	III
Az : 6.8%		6.9%	
K : 19.1%	18.9%		18.9%

SEL NEUTRE DE BARYUM.

Pour préparer ce sel on ajoute à froid à la solution de l'acide, neutralisée au moyen de l'ammoniaque ou de la lessive de potassium, celle d'un sel de baryum. Il se produit un précipité gélatineux, qui en se desséchant devient dur comme de la corne. Nous avons trouvé la quantité d'eau de cristallisation que contenait la combinaison séchée à l'air, fort variable.

Une fois un acide quinoléique dont nous ne savions pas au juste s'il appartenait à l'acide (C) ou (L) nous donna un sel avec $2^1/_2$ molécules d'eau de cristallisation; une autre fois l'acide (C) nous donna un sel avec $1^1/_2$ molécules. Le sel perd la plus grande partie de cette eau à 100°; la dernière demi-molécule seulement à 260°.

I 0.5604 gr. de sel séché à l'air à 260° perdirent 0.0741 gr. H_2O.
II 0.7288 „ „ „ „ „ „ 260° (sel C) „ 0.0633 „ H_2O.

Calculé pour:	Trouvé:	
$C_7H_3AzO_4Ba + \begin{cases} 2^1/_2\,H_2O \\ 1^1/_2\,H_2O \end{cases}$	I	II
$2^1/_2\,H_2O$: 13%	13.2%	
$1^1/_2\,H_2O$: 8.2%		8.7%

L'analyse de ce sel donna les chiffres suivants:

I 0.5245 gr. de sel donnèrent 0.4509 gr. CO_2, 0.0466 gr. H_2O et 0.3437 gr. $BaCO_3$;

II 0.8494 gr. de sel à 12° et par une pression barométrique de 765 millim. donnèrent 35.5 centim. cub. Az.

III 0.6655 gr. de sel (acide C) donnèrent 0.4347 gr. $BaCO_3$.

Calculé pour:	Trouvé:		
$C_7H_3AzO_4Ba$	I	II	III
C : 27.8%	27.7%		
H : 1%	1%		
Az : 4.6%		5%	
Ba : 45.4%	45.6%		45.4%

Skraup [1]) obtint par une autre voie un quinoléate de baryum cristallisé avec une molécule d'eau de cristallisation. Le sel gélatineux précipité peut être transformé en sel cristallin, pourvu qu'on le chauffe à l'état humide au bain-marie.

Si la solution aqueuse de l'acide (C aussi bien que L) est neutralisée par l'ammoniaque et puis versée par gouttes dans un excès de solution de chlorure de baryum un peu étendue, il ne se produit d'abord aucun précipité. La nuit il se forme des aiguilles blanches, opaques, réunies en faisceaux, et qui semblent se composer d'un sel double que l'eau décompose.

SEL NEUTRE D'ARGENT.

Si l'on ajoute à froid l'acide, neutralisé par la lessive de potassium ou par l'ammoniaque, à de l'azotate d'argent, on obtient un précipité gélatineux qui, par le repos ou par la chaleur, devient granulaire et cristallin. Le sel est anhydre et sensible à la lumière. Pour l'analyse nous l'avons séché à 100°.

I et II ont été formés d'un sel dont nous ne pouvons pas dire si l'acide, avec lequel nous l'avons préparé, avait été obtenu de quinoléine ou de leucoline.

I 0.6300 gr. de sel donnèrent 0.5044 gr. CO_2, 0.0456 gr. H_2O, et 0.3568 gr. Ag;

II 1.0315 gr. du même sel, à 8° et 757 millim. de pression barométrique $37^3/_4$ centim. cub.;

III 0.4545 gr. de sel (acide C) donnèrent 0.2579 gr. Ag.;

IV 0.5077 gr. de sel (acide L) donnèrent 0.4102 gr. CO_2, 0.0406 gr. H_2O et 0.2888 gr. Ag.

---

1) Monatshefte f. Chemie. 2. 151.

Calculé pour:			Trouvé:	
$C_7H_3AzO_4Ag_2$	I	II	III	IV
C : 22%	21.8%			22%
H : 0.8%	0.8%			0.9%
Az : 3.7%		4.4%		
Ag : 56.7%	56.6%		56.7%	56.9%

SEL ACIDE D'ARGENT.

Si l'on ajoute à une solution d'azotate d'argent, étendue d'eau bouillante et acidulée par de l'acide azotique, l'acide dissous dans de l'eau chaude, le mélange dépose en se refroidissant le sel acide en aiguilles brillantes, disposées en groupes concentriques. De cette manière nous l'avons obtenu anhydre, mais encore souillé de petites quantités du sel neutre.

Par la recristallisation de ce sel dans l'eau bouillante avec un peu d'acide nitrique nous avons obtenu le sel avec une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd déjà à 100°.

I 0.7144 gr. de ce sel (acide L) séchés à 103° perdirent 0.0441 gr. H_2O

Calculé pour:	Trouvé:
$C_7H_4AzO_4Ag + H_2O$	I
H_2O : 6.1%	6.1%

I 0.6703 gr. du sel séché donnèrent un résidu de 0.2630 gr. Ag.

Calculé: 39.4% Trouvé: 39.2%.

COMBINAISON DE L'ACIDE AVEC LE SEL ACIDE D'ARGENT.

Souvent, malgré l'excès d'azotate d'argent, il se forme dans la préparation du sel acide une combinaison de l'acide avec le sel acide d'argent, combinaison pour laquelle l'analyse conduit à la formule $C_7H_4AzO_4Ag + C_7H_5AzO_4$. L'acide tricarbopyridique que nous avons préparé des alcaloïdes du quinquina nous a donné un sel analogue [1]).

1) Ann. d. Chemie u. pharm. **204**. 105.

La combinaison de l'acide avec le sel acide d'argent se dépose en petites aiguilles le plus souvent rangées en groupes concentriques.

Quoique, en le séchant à 140°, on lui fasse lentement perdre de son poids, en tout jusqu'à $^1/_2$% du poids du sel séché à l'air, nous croyons, aussi à cause de la légère teinte brune qu'il prend à cette température, devoir attribuer cette perte de poids à une décomposition du sel, et considérer celui-ci comme anhydre.

L'analyse nous donna les chiffres suivants:

I 0.4327 gr. du sel séché à l'air (acide C) donnèrent 0.1061 gr. Ag;

II 0.5376 gr. du sel séché à 105° (acide C) donnèrent 0.1333 gr. Ag;

III 0.3204 gr. du sel séché à 100° (acide C) donnèrent 0.4453 gr. CO_2, 0.0735 gr. H_2O, 0.0789 gr. Ag;

IV 0.6177 gr. du sel séché à 105° (acide L) donnèrent 0.1533 gr. Ag;

V 0.5021 gr. du sel séché à 100° (acide L) donnèrent 0.7054 gr. CO_2, 0.1004 gr. H_2O, 0.1235 gr. Ag.

	Calculé pour:	Trouvé:				
$C_7H_4AgAzO_4 + C_7H_5AzO_4$		I	II	III	IV	V
	C : 38,1%			37.9%		38.3%
	H : 2%			2.5%		2.2%
	Ag : 24.5%	24.5%	24.8%	24.6%	24.8%	24.6%

ACIDE NICOTIQUE TIRÉ DE L'ACIDE QUINOLÉIQUE.

Quand on chauffe l'acide quinoléique à 120°, son poids éprouve déjà une diminution lentement croissante; à 140° cette diminution devient très sensible, et à une température encore plus élevée l'acide se transforme en peu de temps dans un corps unique, un acide monocarbopyridique, à savoir l'acide nicotique [1]).

1) Ber. d. D. Chem. Gesell. **12**. 747, **13**. 61.

Pour obtenir de cette manière ce produit de décomposition de l'acide quinoléique, la meilleure méthode à suivre est de chauffer l'acide, par quantités pas trop grandes, à 150°—160°, ce qui prévient en grande partie la perte par sublimation et empêche presque tout à fait la substance de se brunir.

La réaction a lieu presque exclusivement suivant l'équation $C_7H_5AzO_4 = C_6H_5AzO_2 + CO_2$, ainsi que le démontrent les expériences suivantes:

I. 0.9942 gr. d'acide quinoléique (C) chauffés pendant 7 heures à 150° perdirent 0.2670 gr. de leur poids.

II. 0.4576 gr. d'acide quinoléique (C) furent chauffés pendant $2^1/_2$ heures, dans un courant d'air séché et exempt de gaz carbonique, qui devait ensuite passer dans des tubes chargés de chlorure de calcium et de chaux sodée. Ainsi nous obtînmes: 0.006 gr. H_2O et 0.1139 gr. CO_2. Une plus forte chaleur nous donna encore 0.0012 gr. H_2O, mais ne donna plus de CO_2.

III. 0.7430 gr. d'acide quinoléique (L) traités comme dans l'expérience II donnèrent 0.0075 gr. H_2O et 0.1936 gr. CO_2. Une plus forte chaleur ne nous donna plus ni H_2O, ni CO_2. L'acide avait perdu 0.1960 gr. de son poids.

D'après l'équation donnée ci-dessus la perte de poids aurait dû être 26.3°/₀ du poids de l'acide quinoléique, tandis qu'elle s'est trouvée:

dans I: 26.9°/₀; dans II: 26.3°/₀ (24;9°/₀ CO_2 et 1.4°/₀ H_2O); dans III: 27.1°/₀ CO_2 (26.1°/₀ et 1°/₀ H_2O).

Après la dissolution dans l'eau chaude, dissolution dans laquelle il se dépose quelques traces de matière charbonneuse qu'on sépare par filtration, l'acide se cristallise en petites aiguilles souvent réunies en verrues. Ces cristaux qui se fondent à 225°—226° possèdent toutes les propriétés que Laiblin [1]) et Weidel [2]) ont trouvées pour l'acide nicotique.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **196**. 143.

2) Ber. d. D. Chem. Gesell. **12**. 2004.

On peut encore obtenir d'une autre manière le dédoublement de l'acide quinoléique en acide nicotique et en acide carbonique, à savoir: en le traitant à chaud avec de l'acide acétique pur. Le dégagement de l'acide carbonique est terminé en très peu de temps et dans la solution, concentrée par la distillation et ensuite refroidie, se cristallise l'acide nicotique, qui après une recristallisation dans l'eau se fond à 226° [1]).

SKRAUP [2]) a observé également la formation d'acide nicotique de l'acide quinoléique obtenu par l'oxydation de sa quinoléine synthétique, et cela en chauffant le sel acide de potassium du dernier acide.

Dans aucune des deux méthodes que nous avons suivies pour préparer l'acide nicotique de l'acide quinoléique, nous n'avons pu trouver dans le produit de la réaction aucun autre acide monocarbopyridique. Les eaux-mères obtenues par la recristallisation ne produisirent, après la concentration par l'évaporation, que l'acide nicotique.

L'acide nicotique employé pour les expériences suivantes a été tiré exclusivement de l'acide quinoléique obtenu par l'oxydation de la quinoléine du quinquina. Nous nous sommes néanmoins convaincus que l'acide nicotique tiré de l'acide quinoléique obtenu de la leucoline s'accorde parfaite-

---

1) Comparez nos communications provisoires sur la décomposition des acides polybasiques dérivés de la pyridine en les chauffant avec l'acide acétique pur (Ber. d. D. Chem. Gesell. **14**. 274). Nous faisons observer ici que nous n'avons pas l'intention de soumettre aussi l'acide berberonique à l'action de l'acide acétique pur bouillant et que nous laissons volontiers à monsieur FUERTH (Monatshefte für Chemie **2**. 416) l'étude de l'acide bicarbopyridique qui en résulte, ainsi que de l'acide monocarbopyridique qu'il pourra probablement en tirer. Cette étude pourra être d'une grande importance pour la théorie des acides carbopyridiques.

2) Monatshefte **2**. 149. Le dire de SKRAUP ferait croire qu'on n'obtiendrait pas facilement l'acide nicotique pur, en chauffant l'acide quinoléique. Cependant l'expérience nous a montrée qu'on l'obtient très facilement pur en se plaçant dans les conditions que nous avons indiquées.

ment avec le premier, quant au point de fusion et aux propriétés observées.

Nous ferons suivre maintenant les résultats qu'a donnés l'analyse de l'acide et de ses sels, en faisant remarquer que l'acide nicotique employé pour l'analyse III et IV a été préparé en faisant bouillir l'acide quinoléique avec l'acide acétique pur, et que le sel de calcium, dont le dosage de l'eau est indiqué sous II et celui du calcium sous III, a été préparé avec un acide obtenu par la même voie. Pour les autres dosages nous nous sommes servis d'un acide préparé en chauffant l'acide quinoléique.

I. 0.1844 gr. de l'acide séché à 130° donnèrent 0.3977 gr. CO_2 et 0.0710 gr. H_2O;

II. 0.3620 gr. de l'acide séché à 120°—130°, donnèrent $35^3/_4$ centim. cub. d'Az à 8° et sous une pression barométrique de $772^1/_2$ millim.

III. 0.2616 gr. de l'acide séché à 115°, donnèrent 0.5632 gr. CO_2 et 0.1008 gr. H_2O;

IV. 0.3046 gr. de l'acide séché à 110°, donnèrent 30 centim. cub. d'Az à 13° et sous une pression barométrique de 755 millim.

Calculé pour:	Trouvé:			
$C_6H_5AzO_2$	I	II	III	IV
C : 58.5°/₀	58.8°/₀		58.7°/₀	
H : 4°/₀	4.3°/₀		4.3°/₀	
Az : 11.4°/₀		12.1°/₀		11.6°/₀

SEL DE CALCIUM.

Pour préparer le sel de calcium, la solution de l'acide dans l'eau chaude a été neutralisée par une lessive de potasse caustique et ajoutée à celle du chlorure de calcium. Pour l'analyse le sel a été pulvérisé [1]) et séché à l'air.

I 0.7650 gr. du sel, séchés à 110°—115°, perdirent 0.1846 gr. H_2O.

---

1) Comparez: LAIBLIN, Ann. d. Chem. u. Pharm. **196**. 147

II. 0.5370 gr. du sel, séchés à 115°—120° perdirent 0.1294 gr. H_2O.

Calculé pour:	Trouvé:	
$(C_6H_4AzO_2)_2Ca + 5\,H_2O$	I	II
$5\,H_2O$: 24.1%	24.1%	24.1%

I. 0.5755 gr. du sel séché à 110°—115° donnèrent 0.1322 gr. CaO.

II. 0.3655 gr. du même sel donnèrent $32^1/_2$ centim. cub. d'Az à 13° et sous une pression barométrique de 773 millim.

III. 0.4076 gr. du sel séché à 115°—120° donnèrent 0.0810 gr. CaO.

Calculé pour:		Trouvé:	
$(C_6H_4AzO_2)_2Ca$	I.	II.	III.
Ca: 14.1%	14%		14,2%
Az: 9.9%		10.7%	

Monsieur le Docteur Arzruni a eu l'obligeance de nous communiquer sur la détermination cristallographique les détails suivants:

„Système des cristaux: clinorhombique.

$$a : b : c = 1.5372 : 1 : 0.6293$$
$$\beta = 62^\circ\ 50'.$$

Faces observées: 110,011. (Ditscheiner, dans le mémoire de Weidel Ann. d. Chem. u. Pharm. **165.** 339, désigne ces formes par 110 et $\bar{1}11$). Les faces 110 sont très brillantes et donnent de fort bonnes réflexions. Les faces 011 au contraire ne permettent que des mesures approximatives. Il a été possible de constater un clivage imparfait suivant 100 qui n'est pas une face naturelle des cristaux. Les cristaux (comme l'observe déjà Weidel, l. c.) effleurissent très facilement à l'air sec; les faces deviennent alors mates et ne donnent plus de réflexion; plus tard tout le cristal retombe en une poudre blanche. La couleur des cristaux est jaune miel ou jaune paille. Leur forme est parfaitement la même que celle qu'indique la gravure sur bois dans le mémoire de Weidel, l. c.

Les mesures indiquèrent:

	Arzruni.			Ditscheiner.	
	Mesuré:	Calculé:		Mesuré:	Calculé
$110.1\bar{1}0$	107° 39′				
$110.\bar{1}10$	72° 21′	72° 21′	$110.1\bar{1}0$	72° 50′	
110.011	50° 59′		$\bar{1}10.\bar{1}11$	50° 10′	
$011.0\bar{1}1$	58° 29′		$\bar{1}\,\bar{1}1.\bar{1}11$	59° 40′	59° 10′
$011.\bar{1}10$	80° 43′	80° 50′	$110.\bar{1}11$	82° 52′	

Je n'ai pas observé de si fortes différences dans les valeurs des angles que l'indique Ditscheiner relativement à ses mesures; c'est pourquoi, malgré les considérables écarts que montre la comparaison de nos mesures, je regarde les deux corps comme identiques. Les propriétés optiques des cristaux ne peuvent être observées exactement à cause de leur opacité et de leur effleurissement. J'ai pu constater seulement que les directions d'extinction sur les faces prismatiques s'inclinent vers les arêtes, ainsi qu'on le trouve dans les corps clinorhombiques."

CHLOROPLATINATE.

Le chloroplatinate a été obtenu de la manière connue. L'analyse donna les chiffres suivants:

I. 0.5490 gr. de la combinaison séchée à l'air, étant séchés à 115° jusqu'à un poids constant, perdirent 0.0293 gr.

Calculé pour:	Trouvé:
$(C_6H_5AzO_2)_2H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$	I.
$2\,H_2O$: 5.2°/₀	5.3°/₀

II. 0.7510 gr. de ce sel séché donnèrent 0.2231 gr. Pt;

III. 0.5581 gr. du même sel donnèrent 0.4533 gr. CO_2, 0.0958 gr. H_2O et 0.1683 gr. Pt.

Calculé pour:	Trouvé:	
$(C_6H_5AzO_2)_2H_2PtCl_6$	I.	II.
C: 22°/₀		22.2°/₀
H: 1.8°/₀		1.9°/₀
Pt: 29.7°/₀	29.7°/₀	30.2°/₀

Aussi pour ce sel nous devons à la bonté de monsieur le docteur Arzruni les communications suivantes:

„L'examen cristallographique du chloroplatinate de l'acide monocarbopyridique de la quinoléine prouve que ce sel est identique avec le sel de l'acide nicotique (Ditscheiner, dans le mémoire de Weidel, Ann. d. Chem. u. Pharm. **165**. 336).

Ditscheiner.		Arzruni.
Calculé:		Sel mcp. d'acide quinol.:
001.111	71° 20′	70°18′1/2
001.100	106° 5′	

Si la différence est si grande, c'est que les cristaux dont nous pouvions disposer avaient des faces arrondies et ne donnaient pas une réflexion marquée. Le plan optique des axes est perpendiculaire à l'axe de symétrie. Les axes ne sont pas visibles par les faces (100). Comme les cristaux sont cassants et ne peuvent pas être polis, il n'a pas été possible de faire une détermination exacte de la position du plan optique des axes, ni une mesure de l'angle des axes."

CONCLUSIONS.

Si les observations, communiquées dans la 1re partie de ce mémoire, nous donnaient déjà le droit de prétendre, qu'il se trouve dans le goudron de houille une base C_9H_7Az, identique à la quinoléine du quinquina, cette assertion trouve un nouvel appui dans l'identité des acides quinoléiques (C) et (L) que nous avons démontrée dans cette partie de notre travail.

Nous considérons cependant comme le fait essentiel ressortant de nos expériences sur l'oxydation de la quinoléine au moyen du permanganate de potassium dans une solution alcaline, qu'il se forme comme produits principaux, outre des quantités plus petites et variables d'acide oxalique et d'ammoniaque, un acide bicarbopyridique — l'acide quinoléique — et de l'acide carbonique.

Nous avions espéré que la détermination quantitative de

toutes ces combinaisons nous permettrait d'établir, fût-ce même en gros, une équation des procédés de l'oxydation.

Nous avons eu le même but dans notre travail sur les alcaloïdes du quinquina [1]). Si nous n'avons pu l'atteindre jusqu'à présent, c'est qu'il paraît que d'autres réactions se produisent en même temps pendant l'oxydation. La même chose paraît avoir lieu ici.

Pour établir une telle équation il faut avant tout tenir en vue que les quantités d'acide oxalique et d'ammoniaque qui se montrent, sont très variables et d'autant plus petites que l'on a plus prudemment conduit l'oxydation; et que, comme il ressort des chiffres communiqués, la quantité d'acide oxalique augmente en raison de la quantité croissante d'ammoniaque.

Elles doivent par conséquent leur existence à une réaction secondaire, en partie peut-être à une décomposition ultérieure de l'acide quinoléique.

En considérant les produits essentiels: acide quinoléique et acide carbonique, on peut poser l'équation suivante:

$$C_9H_7Az + 9\,O = C_7H_5AzO_4 + H_2O + 2\,CO_2$$

D'après cette équation

22.2°/₀ du C. contenu dans la quinoléine aurait dû former CO_2, tandis que le reste de

77.8°/₀ aurait dû produire l'acide $C_7H_5AzO_4$; en réalité nous n'avons obtenu:

en moyenne que 27°/₀ du C. comme CO_2

en maximum 32.7°/₀ du C. comme $C_7H_5AzO_4$ [2]).

Si par conséquent l'équation posée peut indiquer le procédé d'après lequel une partie considérable de la base est oxydée, il est hors de doute qu'il se produit en outre d'autres actions chimiques.

---

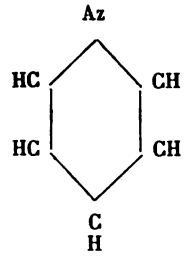
1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **204**. 84.

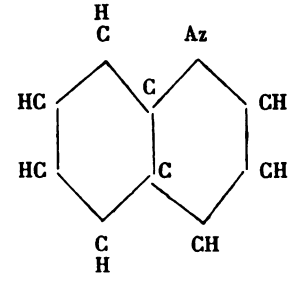
2) Nous nous abstenons de faire valoir des considérations pour prouver que la quantité employée de $KMnO_4$ par gr. de base s'accorde avec cette équation d'oxydation, puisque nous n'avons pas examiné plus spécialement la composition du résidu de manganèse.

Pour preuve nous pouvons citer les expériences déjà mentionnées de DEWAR [1]) qui a opéré, du moins en partie, comme nous, avec une solution faiblement alcaline, mais avec des quantités beaucoup plus petites de permanganate de potassium, et qui a obtenu un acide ayant pour formule $C_9H_9AzO_3$, lequel si la constitution $AzH_2.C_6H_4.CH_2.CO.COOH$, donnée par DEWAR, est la véritable, peut prouver que le $KMnO_4$ attaque aussi le noyau pyridique de la quinoléine.

Par la formation de l'acide quinoléique, que nous avons reconnu comme étant sans aucun doute un acide carbopyridique, nous avons fourni la preuve que la quinoléine et la pyridine sont dans un étroit rapport.

Ce rapport, on le trouve déjà indiqué par KOERNER [2]) dans les formules qu'il a proposées pour la pyridine et la quinoléine,





formules qui ont été confirmées par KOENIGS [3]) et par BAEYER [4]) dans leurs synthèses de la dernière base.

En se fondant sur ces formules, on ne peut guère avoir de doute sur les positions que prennent, dans l'acide quinoléique, les deux groupes carboxyle par rapport à l'atome

---

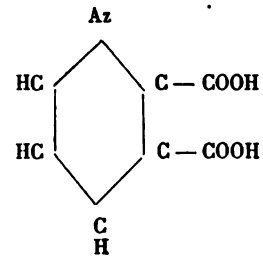
1) Proc R. Soc. London. **12**. 460, 1320.

2) Déjà avant que nous eussions obtenu l'acide quinoléique, SKRAUP (Ber. d. D. Chem. Gesell. **12**. 234) a considéré l'acide cinchoméronique comme un acide bicarbopyridique. Puisque cet acide peut être préparé par l'oxydation de l'acide cinchonique, qui est un acide monocarbopyridique de la quinoléine, la pyridine et la quinoléine doivent avoir, comme SKRAUP le mettait en avant, un étroit rapport.

3) Ber. d. D. Chem. Gesell. **12**. 453.

4) Ibid. **12**. 460. 1320.

Az. L'acide bicarbopyridique, provenant de l'oxydation de la quinoléine, devra nécessairement avoir la constitution:



C'est-à-dire: les deux groupes carboxyle doivent avoir les positions 2 et 3, si l'on prend 1 pour la place de l'azote.

Les tentatives faites pour préparer l'anhydride de l'acide quinoléique (dont on supposerait la formation facile dans un acide de la constitution indiquée, par son analogie avec l'acide phtalique et naphtalique) sont restées sans fruit. Cependant elles seront poursuivies. De même nous sommes encore occupés de la préparation de combinaisons qui résultent de l'acide quinoléique sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Rotterdam, / Amsterdam, Mai 1882.

Note

Voir page 113.

1.060 gr. d'acide quinoléique (C) et 2 gr. de potasse caustique furent dissous dans $^1/_2$ litre d'eau et ajoutés à une solution aqueuse de 0.080 gr. de permanganate de potassium. La liqueur fut chauffée pendant 5 heures au bain de chlorure de calcium, porté à 112°, dans un ballon, monté d'un réfrigérant ascendant de Liebig. Ce réfrigérant était muni d'un tube en U chargé d'acide chlorhydrique dilué pour retenir l'ammoniaque qui pourrait se former. Au bout de ce temps la liqueur montrait encore fortement la couleur du permanganate non décomposé.

L'ammoniaque qui pourrait avoir été retenu dans le liquide fut gagné par distillation, et le total d'ammoniaque formé fut dosé en forme de chloroplatinate. Trouvé 0.0046 gr. de Pt, correspondant à 0.0008 gr. d'ammoniaque formé, c'est à dire que 0.7% de l'azote contenu dans l'acide quinoléique employé était entré dans cette combinaison.

Après la décomposition du permanganate par l'acide sulfureux et la séparation du manganèse par filtration, le liquide fut neutralisé par l'acide sulfurique et concentré par évaporation. Il ne contenait que des traces d'acide oxalique. Le liquide ayant été évaporé à sèc, le quinoléate de potassium fut séparé du sulfate de potassium par l'alcool et pour doser la quantité d'acide quinoléique intacte nous avons formé, par double décomposition de la dissolution aqueuse de ce sel, le quinoléate normal de cuivre. Ainsi furent gagnés 1.455 gr. de ce sel, séché à 190°, dont 0.4531 gr. donnèrent 0.1597 gr. de CuO et contenaient ainsi 28.4% de Cu au lieu des 27.8% exigés par la théorie. Les 1.455 gr. du sel de cuivre équivalent à 1.04 gr. de l'acide retrouvé.

Sur des hydrates de bases pyridiques dérivées de la cinchonine.

PAR WILLIAM OECHSNER DE CONINCK [1]).

J'ai abandonné une certaine quantité de β-collidine (bouillant à 195—196°) sous une cloche renfermant un cristallisoir rempli d'eau. Au bout de deux mois, la base a été analysée. Les nombres trouvés ont conduit à la formule:

$$C_8H_{11}Az + H_2O$$

I matière = 0.1696	II matière = 0.2184
CO_2 = 0.4325	CO_2 = 0.5511
H_2O = 0.1495	H_2O = 0.1886
III matière = 0.2200	IV matière = 0.1546
CO_2 = 0.5570	CO_2 = 0.3900
H_2O = 0.1866	H_2O = 0.1336

Un dosage d'azote a fourni 9.9°/₀ d'azote.

Théorie pour:	Trouvé:			
$C_8H_{13}AzO$	I	II	III	IV
C 69.06	69.54	68.80	69.05	68.79
H 9.36	9.80	9.59	9.43	9.61
Az 10.07				9.9

---

1) Cette communication, qui se rattache au travail de MM. HOOGEWERFF et VAN DORP, nous ayant été envoyée par l'auteur, avec la demande de l'insérer dans notre Recueil, nous avons cru agir dans l'intérêt de nos lecteurs en satisfaisant à son désir.

LES REDACTEURS.

La β-lutidine (bouillant à 165—166°) semble également fixer une molécule d'eau dans les mêmes conditions. Malgré les nombres concordants, fournis par l'analyse, je crois qu'il est difficile d'admettre que ces hydrates soient des composés bien définis.

Suivant MM. Hoogewerff et van Dorp, si l'on abandonne les hydrates de quinoléine et de lépidine dans un creuset fermé, ils perdent de l'eau avec une vitesse décroissante. Je n'ai rien observé de semblable avec l'hydrate de β-collidine. Les analyses III et IV ont été faites, l'une 3 mois, l'autre 4 mois après que la base avait été exposée à l'influence d'une atmosphère saturée d'humidité.

Paris, ce 11 Juin 1882.

Sur la transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur.

PAR L. ARONSTEIN.

Dans le cours de l'année passée je trouvai [1]), que le bromure normal de propyle, chauffé à 280° C. dans des tubes scellés, se transforme en bromure d'isopropyle. En admettant, d'accord avec la théorie de la dissociation, que le nombre des molécules dissociées reste constant pour une même température, mais qu'il y a en même temps recomposition de molécules dissociées et dissociation d'autres molécules préexistantes et cela dans des proportions définies et identiques, je me croyais en droit de supposer que le bromure, s'il était exposé pendant un temps suffisamment prolongé à la température de dissociation, se transformerait totalement en bromure d'isopropyle. Je m'étais cependant proposé de vérifier cette présomption par de nouvelles recherches.

Les résultats des expériences, récemment exécutées dans cette intention, n'ont cependant pas répondu à mon attente. En effet je pus me convaincre, après avoir exposé le bromure de propyle à la température de dissociation pendant 20 heures, que la durée du chauffage cessait d'influencer sur la quantité de bromure d'isopropyle formée. La réaction n'est

---

1) Berl. Ber. XIV. 607.

jamais complète, même si l'on chauffe la matière pendant 100 heures de suite.

Si l'on admet la justesse des principes fondamentaux sur lesquelles se base la théorie de la dissociation, on pourrait à mon opinion attribuer le résultat signalé, à deux causes distinctes.

La première résulterait de la circonstance, que le propylène et l'acide bromhydrique ne s'uniraient pas toujours et en totalité pour former du bromure d'isopropyle, mais pourraient en partie se combiner en formant du bromure de propyle. Cette supposition se prête très bien à une vérification expérimentale. Si elle est fondée, le bromure d'isopropyle, chauffé dans des tubes scellés, dans des circonstances identiques, doit se transformer en partie en bromure de propyle.

J'exposai 30 gr. de bromure d'isopropyle pendant 8 jours à une température de 280° C. La liqueur s'était sensiblement colorée après ce laps de temps. En ouvrant les tubes je pouvais constater une légère pression; le gaz qui s'échappait, consistait en acide bromhydrique. Le contenu des tubes fut lavé avec une solution de carbonate de sodium, séché sur du chlorure de calcium, puis soumis à la distillation fractionnée. La presque totalité du liquide passait entre 59° et 62°, point d'ébullition du bromure d'isopropyle. Le résidu resté dans la cornue ne consistait qu'en quelques gouttes d'un liquide bouillant à une température très élevée et dont la quantité était insuffisante pour en faire l'analyse. Pour en déceler la nature il fut chauffé à 100° C. dans un tube scellé avec une grande quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il y était totalement dissous, puis il fut oxidé par un mélange d'acide sulfurique et de dichromate potassique. Je ne pus constater que la formation d'acétone et d'une quantité minime d'un acide qui, neutralisé par le carbonate barytique, donnait un sel insoluble en y ajoutant de l'azotate d'argent; ce sel, examiné au microscope, différait totalement, quant à sa forme, du propionate d'argent. Il ne s'était donc pas formé de bromure propylique normal. Des expériences réi-

térées amenaient toujours le même résultat [1]). Il est très probable, que la petite quantité de liquide à point d'ébullition élevé s'était formé par l'addition de l'acide bromhydrique à des polymères du propylène formés pendant la réaction.

La seconde cause qui pourrait être en jeu dans les phénomènes observés par moi, quant à la transformation incomplète du bromure propylique en bromure isopropylique, c'est la pression sous laquelle se trouve le liquide enfermé dans les tubes scellés.

Il découle des recherches de MM. TROOST [2]) et NAUMANN [3]), que le degré de dissociation dépend en première ligne de la pression et que la dissociation tend à diminuer quand la pression augmente. Or si l'on pouvait indiquer dans mes expériences une cause quelconque menant à une augmentation de pression dans les tubes, nonobstant la température maintenue constante, on y trouverait l'explication de la transformation incomplète du bromure de propyle. Car, en supposant qu'à une température constante, la pression va toujours en augmentant, on arrive à la conclusion que la dissociation

---

1) Le fait, que le propylène en s'unissant à l'acide bromhydrique, forme toujours du bromure isopropylique et jamais le bromure propylique normal, me semble offrir un intérêt particulier sous un autre rapport, surtout si l'on considère que le propylène, en s'unissant à l'eau, à l'acide sulfurique, etc. ne forme, d'après ce que l'on sait, que des combinaisons contenant le radical isopropyle. En effet j'y vois une réaction simple pouvant servir à contrôler le »principe du travail maximum" de Mr. BERTHELOT. Suivant ce principe on ne pourrait attendre le résultat signalé ci-dessus que dans le cas, où la chaleur de formation des derivés isopropyliques serait plus grande que celle des dérivés propyliques. Or ceci n'est pas conforme à l'état de nos connaissances à ce sujet. En effet M. LOUGUININE (Comptes rendus. **90**. 1279) a trouvé, en déterminant la chaleur de combustion, que la chaleur de formation est à peu près la même pour l'alcool isopropylique et l'alcool propylique, et qu'elle est même un peu plus petite pour la première que pour la seconde. Il doit donc exister une cause tout autre que le »principe du travail maximum" pour que l'addition du propylène à l'eau etc. mène toujours exclusivement à la formation de dérivés isopropyliques. Il est clair, que cette cause, quelle qu'elle soit, doit de même se faire sentir dans la formation analogue d'autres combinaisons.

2) Compt. rend. **86**. 1395. 3) Berl. Ber. XI. 2045.

sera de plus en plus empêchée et qu'enfin il arrivera un moment où elle sera nulle. Dès ce moment les molécules, qui n'ont pas encore été dissociées, resteront intactes.

Dans le cas actuel la cause signalée plus haut serait donnée, si le bromure d'isopropyle, formé par la recomposition du propylène et de l'acide bromhydrique, serait plus enclin à la dissociation que le bromure de propyle, qui lui a donné naissance, car, autant que la quantité de bromure isopropylique augmente pendant l'expérience autant croîtra le nombre des molécules décomposées dans les circonstances données et autant s'élèvera la pression, exercée sur les molécules non décomposées. Cette augmentation de pression pourra adopter des proportions colossales à cause de la température très-élevée maintenue dans les tubes scellés pendant l'expérience.

La question si le bromure d'isopropyle est (à la même température) dissocié en plus forte proportion que le bromure de propyle, peut être décidée par les déterminations de la densité de vapeur. Les expériences que j'ai faites dans cette voie furent exécutées suivant la méthode de MM. V. Meyer et C. Meyer [1]), en chauffant la matière dans les vapeurs de l'eau, du toluène, du xylène, de l'aniline, du benzoate d'éthyle et du benzoate d'amyle. Voici les résultats obtenus.

Densité théorique de la vapeur de C_3H_7Br 4.26.

Bromure de propyle, chauffé dans la vapeur d'eau (100° C.)

$\int$ [2]) = 0.0337 gr.; t = 13° C.; B = 753.3 m.M.; V = 6.60 c.M³

D = 4.24.

Bromure d'isopropyle, chauffé dans la vapeur d'eau (100° C.)

1) $\int$ = 0.0682 gr.; t = 15° C.; B = 771.9 m.M.; V = 13.18 c.M³

D = 4.22.

---

1) Berl. Ber. XI, 2253.

2) $\int$ = Poids de la substance; t = température du volume d'air mesuré V B = hauteur de la colonne de mercure dans le baromètre, réduite à 0° C.

2) $f = 0.0800$ gr.; $t = 15°$ C.; $B = 771.9$ m.M.; $V = 15.47$ c.M^3
$D = 4.22$.

Bromure d'isopropyle, chauffé dans la vapeur de toluène (113° C.)
1) $f = 0.0706$ gr.; $t = 16°$ C.; $B = 766.4$ m.M.; $V = 14.31$ c.M^3
$D = 4.07$.
2) $f = 0.0645$ gr.; $t = 16°.5$C.; $B = 766.4$ m.M.; $V = 13.32$c.M^3
$D = 4.01$.

Bromure de propyle, chauffé dans la vapeur de xylène (138°C.)
$f = 0.0705$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 772.5$ m.M.; $V = 13.57$ c.M^3
$D = 4.22$.

Bromure d'isopropyle, chauffé dans la vapeur de xylène (138°C.)
1) $f = 0.0745$ gr.; $t = 13°$ C.; $B = 772.5$ m.M.; $V = 15.36$ c.M^3
$D = 3.92$.
2) $f = 0.0729$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 772.5$ m.M.; $V = 14.90$ c.M^3
$D = 3.97$.

Bromure de propyle, chauffé dans la vapeur d'aniline (180° C.)
1) $f = 0.0689$ gr.; $t = 14°.5$C.; $B = 768.4$ m.M.; $V = 13.74$c.M^3
$D = 4.16$.
2) $f = 0.0729$ gr.; $t = 14°$C.; $B = 768.4$ m.M.; $V = 14.46$ c.M^3
$D = 4.12$.

Bromure d'isopropyle, chauffé dans la vapeur d'aniline (180° C.)
1) $f = 0.0449$ gr.; $t = 14°.5$C.; $B = 768.4$ m.M.; $V = 10.36$c.M^3
$D = 3.67$.
2) $f = 0.0615$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 768.4$ m.M.; $V = 13.48$ c.M^3
$D = 3.72$.

Bromure de propyle, chauffé dans la vapeur du benzoate d'éthyle (210° C.)
1) $f = 0.0664$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 765.6$ m.M.; $V = 13.08$ c.M^3
$D = 3.83$.
2) $f = 0.0605$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 765.6$ m.M.; $V = 13.08$ c.M^3
$D = 3.89$.

Bromure d'isopropyle, chauffé dans la vapeur du benzoate d'éthyle (210° C.)

1) $f = 0.0858$ gr.; $t = 13°$ C.; $B = 766.1$ m.M.; $V = 19.93$ c.M^3
$D = 3.51$.

2) $f = 0.0568$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 765.6$ m.M.; $V = 13.24$ c.M^3
$D = 3.52$.

Bromure de propyle, chauffé dans la vapeur du benzoate d'amyle (262° C.)

1) $f = 0.0852$ gr.; $t = 15°.5$C.; $B = 770.8$ m.M.; $V = 22.01$c.M^3
$D = 3.17$.

2) $f = 0.0877$ gr.; $t = 15°$ C.; $B = 770.8$ m.M.; $V = 22.25$c.M^3
$D = 3.22$.

3) $f = 0.0778$ gr.; $t = 14°$ C.; $B = 784.9$ m.M.; $V = 18.88$ c.M^3
$D = 3.29$.

Bromure d'isopropyle, chauffé dans la vapeur du benzoate d'amyle (262° C.)

1) $f = 0.0444$ gr.; $t = 16°$ C.; $B = 767.8$ m.M.; $V = 13.69$ c.M^3
$D = 2.67$.

2) $f = 0.0356$ gr.; $t = 16°$ C.; $B = 769.5$ m.M.; $V = 10.53$ c.M^3
$D = 2.78$.

3) $f = 0.0527$ gr.; $t = 13°$ C.; $B = 784.9$ m.M.; $V = 15.23$ c.M^3
$D = 2.76$.

Des valeurs obtenues pour les densités de vapeur on déduit par le calcul la proportion des molécules décomposées, exprimée en centièmes, en se servant de la formule connue [1]) $p = \frac{100\,(d - D)}{D}$. Le tableau suivant donne un aperçu des résultats obtenus :

Température.	Proportion de bromure propylique décomposé.	Proportion de bromure d'isopropylique décomposé.
100° C.	—	—
113° „	—	5.4 Proc.
138° „	—	7.8 „
180° „	2.9 Proc.	15.1 „
210° „	10.4 „	21.0 „
262° „	31.9 „	56.0 „

1) NAUMANN, Thermochemie (1869). 61.

En jetant un coup d'oeil sur le tableau, on voit tout de suite, qu'en effet le bromure d'isopropyle est dissocié à la même température en proportion beaucoup plus forte que le bromure de propyle. En outre il faut prendre en considération, que probablement les déterminations des densités de vapeur du bromure propylique à des températures très élevées ont données une trop petite valeur à cause de la transformation commençante du bromure de propyle en son isomère. En effet la circonstance, qu'il s'écoule un temps relativement long (environ 15 minutes), avant que la détermination de la densité de vapeur du bromure propylique aux températures d'ébullition du benzoate éthylique et du benzoate amylique pût être considerée comme terminée, donne lieu à la supposition que dans l'appareil même, il y avait déjà eu formation de l'isomère isopropylique, phénomène qui tend à diminuer la densité de la vapeur. Les déterminations de la densité de vapeur du bromure d'isopropyle, faites aux mêmes températures étaient toujours terminées dans l'espace de 5 minutes.

Si l'on admet en général, qu'une augmentation de pression peut entraver et même empêcher totalement la dissociation (supposition qui semble vraisemblable a priori et me paraît conforme à la vérité d'après les résultats obtenus par Mr. Naumann dans ses recherches sur le tétroxyde d'azote N_2O_4), on sera en droit d'attribuer à cette cause la discordance entre les résultats de mes expériences et les conclusions directes tirées de la théorie de la dissociation généralement adoptée.

Je me permets d'invoquer encore à l'appui de mon opinion les résultats obtenus par M. Eltekoff [1]) sur la transformation du bromure isobutylique en bromure butylique tertiaire à une température de 240° C. dans des tubes scellés. Ce chimiste constata — fait qui d'abord avait échappé à mon attention — que cette transformation, en tous points analogue à la transformation du bromure propylique en

1) Berl. Ber. VIII. 1144.

bromure isopropylique, ne se complète jamais. Dans ces derniers temps M. Bakhuis Roozeboom [1]) a déterminé la densité du bromure butylique tertiaire et trouvé pour la valeur de D à 204° C. : 3.32 et à 250° : 2.94 ; d'où l'on déduit par le calcul les valeurs 42.7 Proc. et 61.2 Proc. pour les proportions de matière dissociée aux températures correspondantes [2]).

M. Eltekoff remarque, que la température à laquelle commence la dissociation du bromure isobutylique est située entre le point d'ébullition du benzoate éthylique et celui du benzoate butylique.

J'ai fait moi-même quelques déterminations de la densité de vapeur qui affirment en tous points le résultat obtenu par M. Eltekoff.

Bromure isobutylique chauffé dans la vapeur du benzoate éthylique.

$f = 0.0583$ gr.; $t = 17°$ C.; $B = 760.1$ m.M.; $V = 10.31$ c.M^3.
$D = 4.73$.

Bromure isobutylique chauffé dans la vapeur du benzoate amylique.

1) $f = 0.0484$ gr.; $t = 17°$ C.; $B = 760.1$ m.M.; $V = 10.85$ c.M^3.
$D = 3.73$.

2) $f = 0.0560$ gr.; $t = 17°$ C.; $B = 760.1$ m.M.; $V = 12.89$ c.M^3.
$D = 3.64$.

Il découle de ces résultats, qu'à 210° C. le bromure isobutylique n'est pas encore décomposé, mais qu'à 262° C. 28.5 p.C. de la matière se sont dissociés. Si maintenant, l'on prend en considération que suivant les expériences de Mr. Bakhuis Roozeboom, 61.2 p.C. du bromure butylique tertiaire

---

1) Berl. Ber. XIV. 2396.

2) Mr. Bakhuis Roozeboom donne pour ces valeurs les chiffres 60 Proc et 76 Proc. Ces valeurs, comme toutes les autres mentionnées dans le mémoire cité, ne sont pas d'accord avec les valeurs calculées à l'aide de la formule de Mr. Naumann.

sont décomposés à 250° C., il s'en suit que les mêmes causes, menant à une augmentation de pression, que j'ai signalée ci-dessus, existent dans le cas étudié par M. Bakhuis Roozeboom.

Des expériences, exécutées avec le but de transformer d'autres combinaisons propyliques en dérivés isopropyliques par le chauffage dans des tubes scellés, ne furent pas couronnées de succès. Le chlorure de propyle, l'alcool propylique, l'acétate propylique pouvaient supporter pendant des journées entières une température au-dessus de 300° C. sans trace de décomposition; le même cas se produisit avec le bibromure d'éthylène.

Bréda, le 25 Mai 1882.

L'action du benzoate de potassium sur la tribromhydrine.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Dans le précédent numéro de ce Recueil (p. 52) j'ai fait mention d'un essai échoué pour la préparation de la tribenzoïcine par la trichlorhydrine. En employant la tribromhydrine j'ai été plus heureux. Par l'action du brome sur le bromure d'allyle je préparai de la tribromhydrine qui bout à 218° et qui, refroidie à 0°, fournit des cristaux blancs fondant à 15°.

Quelques grammes de ce corps furent chauffés avec le double de son poids de benzoate de potassium à une température de 200° pendant douze heures. Le produit de la réaction fut lavé avec une solution étendue de carbonate de potassium, pour éloigner les sels et les traces d'acide benzoïque qui s'étaient formés, et se présenta sous la forme d'un liquide épais. Je le dissous dans l'éther qui, par évaporation spontanée, me fournit de petits cristaux imbibés d'un liquide jaunâtre. Exprimés entre des papiers doubles et recristallisés quelques fois dans l'alcool, ils se présentaient sous la forme de petites aiguilles incolores, fondant à 74° et offrant tous les caractères de la tribenzoïcine que je décris dans le mémoire indiqué ci-dessus.

EXTRAITS.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcaloïdes sous l'influence des acides.

PAR H. TYKOCINER.

Dans mon mémoire sur les lois qui régissent la variation du p. r. s. des alcaloïdes sous l'influence des acides (voir ce journal T. 1. p. 24 note) j'ai fait mention du travail d'un de mes élèves sur le p. r. s. de la brucine, de la strychnine, de la morphine et de la codéïne. Ce travail a depuis été publié sous la forme d'une thèse soutenue pour obtenir le grade de docteur ès-sciences [1]).

Les recherches de M. TYKOCINER, exécutées sous mes auspices dans le laboratoire chimique de l'école polytechnique de Delft, furent entreprises dans le but spécial de décider, si la loi simple concernant la variation du p. r. s. des deux bases monoacides (la quinamine et la conquinamine) se reproduirait sous l'influence des acides dans les alcaloïdes monoacides, dérivés d'autres familles de plantes que celle qui embrasse les diverses espèces de Cinchona.

1) Ueber das specifische Drehungsvermögen einiger Alkaloïde bei Gegenwart von Säuren, Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Philosophischen Doctorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg im Breisgau. Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann 1882

La manière d'opérer de Mr. Tykocíner était la même que celle adoptée par moi dans mes recherches sur les bases du quinquina. Seulement Mr. T. se servait d'un appareil de Laurent à pénombres et ses observations se rapportent à une température de 20° C.

Avant de commencer les expériences d'une journée, il prit la précaution de déterminer chaque fois les points de zéro par une série de six observations aux deux extrémités du cercle divisé. De même chaque valeur obtenue pour l'angle de rotation était la moyenne de 12 observations, reparties également sur les côtés opposés du limbe. Le p. r. s. fut calculé en employant la formule $(\alpha)_D = \frac{\alpha.\ v.}{l.\ p.}$.

Les résultats obtenus sur les quatre bases étudiées par Mr. Tykociner sont consignés dans les tableaux suivants; pour la brucine ils se rapportent à la base anhydre.

BRUCINE

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre des molécules d'acide sur 1 mol. d'alcaloïde.	ClH	BrH	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3	$C_6H_8O_7$	Alcool absolu.
1/2	—	—	—	—	-34.0°	-33.7°	—	—	-80.1°
2/3	—	—	—	—	—	—	—	-35.9°	(0.5322 gr.
1	-35.9°	-35.5°	-36.5°	-35.6°	34.0	34.1	-35.5°	35.8	sur 25 C.C.)
2	35.7	35.2	36.2	35.8	33.6	34.0	35.4	35.4	
3	35.5	34.9	36.2	35.5	33.1	—	35.5	35.1	
4	35.2	34.1	35.9	35.2	—	—	35.3	—	
6	35.0	33.6	35.9	35.0	31.5	33.7	35.2	34.9	
10	34.4	32.0	—	34.4	30.6	31.7	34.9	34.4	
20	33.8	—	35.5	33.2	—	31.1	34.6	33.4	
30	31.0	—	35.2	31.8	—	29.6	34.1	32.4	

Les sels de brucine étant très peu solubles Mr. T. fut forcé d'étudier le p. r. s. de cette base dans des solutions très étendues; en tout, l'angle de rotation ne montait qu'à environ 40 minutes, de sorte qu'une faute d'une seule minute dans la détermination de l'angle de rotation amènerait

une incertitude d'un degré environ dans le p. r. s. de la brucine.

Cette remarque est de même applicable à la strychnine, qui souvent forme des sels très peu solubles. Les solutions ne contenaient que 0.21 gr. de la base sur un volume de 25 C.C. Nonobstant cette dilution, l'auteur ne pouvait examiner le p. r. s. de la base dans une solution contenant plus de 4 molécules d'acide azotique sur 1 molécule de strychnine puisqu' une partie du sel restait indissoute. Ces phénomènes se reproduisirent dans une solution contenant plus de 6 mol. d'acide sulfurique et plus de 4 mol. d'acide oxalique.

L'effet de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique était d'une autre nature. On ne pouvait dissoudre 1 mol. de la base dans de l'eau contenant $^2/_3$ de mol. d'acide arsénique et d'acide phosphorique. Voici du reste l'ensemble des résultats obtenus par Mr. T. sur la p. r. s. de la strychnine.

STRYCHNINE.

Nombre de molécules d'acide sur 1 molécule d'alcaloïde.	ClH	AzO_3H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3	AsO_4H_3	$C_6H_8O_7$	Alcool (d = 0.854
1/2	—	—	—	—	-34.3°	-34.4°	—	—	—	
2/3	—		—		—	—	—	—	-34.4°	
1	-34.1°	-34.1°	-34.0°	-34.0°	35.3	33.1	-34.4°	-33.9°	33.9	
2	34.1	33.4	34.0	32.2	33.7	32.7	34.2	34.0	34.1	
3	34.2	32.8	33.4	32.5	33 5	32.6	33.9	33.4	33.4	p = 0.25
4	—	32.8	—	32.8	33.3	31.2	33.5	32.5	32.9	- p = 0,10
6	33.4	—	—	32.2	31.5		33.2	32.4	32.5	$(\alpha)_D$ = 114
10	34.0	—	33.4	32.1	—		33.0	31.5	31.9	- 119.3°
12	33.4	—	—	—	—		—	—	—	
20	—	—	—	32.1	—		—	—	—	
22	—	—	33.0	—	—		31.9	29.9	31.4	
24	—	—	—	32.3	—		—	—	—	
30	—	—	32.1	31.3	—		31.3	—	30.6	
38	—	—	—	31.4	—		—	—	—	
40	—	—	29.9	—	—		—	—	—	

Les expériences sur la morphine et la codéine furent exécutées dans des conditions plus favorables, puisque ces deux

bases, formant des sels plus solubles dans l'eau que la brucine et la strychnine pouvaient être examinées dans des solutions plus concentrées, contenant environ 0.41 à 0.42 gr. de la base sur un volume de 25 C.C.); de sorte qu'une erreur d'une minute dans la détermination de l'angle de rotation n'amènerait qu'une incertitude d'un demi-degré dans la valeur pour le p. r. s.

MORPHINE.

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre de mol. d'acide sur 1 mol. d'alcaloïde.	ClH	AzO_3H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3	AsO_4H_3	$C_4H_6O_7$	Alcool absolu.
1/2	—	—	—	—	-128.2°	-127.7°	—	—	—	Moyenne de trois déterminations p = 0.25 - 0.45 sur 25 C.C. $(\alpha)_D$ = - 140.5°.
2/3	—	—	—	—	—	—	—	—	-128.0°	
1	-128.2°	-128.4°	-128.8°	-129.1°	128.3	127.6	-128.4°	-128.4°	128.0	
2	127.5	128.3	128.7	129.1	128.2	127.6	128.1	128.6	127.8	
3	127.5	128.1	128.8	129.0	128.1	127.5	128.1	128.5	127.8	
4	127.4	128.1	128.8	128.7	—	—	—	—	127.7	
6	126.5	128.1	128.5	128.7	123.2	127.4	127.6	128.3	127.5	
8	—	127.7	—	—	—	—	—	—	—	
10	126.6	—	128.2	128.5	122.7	126.3	126.8	127.7	127.0	
15	—	—	—	—	—	126.3	—	—	—	
20	124.8	—	128.2	128.5	—	—	125.8	127.1	126.8	
30	—	—	128.1	128.7	—	—	125.0	126.9	126.2	
60	—	—	—	—	114.3	—	—	—	—	

CODÉINE (ANHYDRE).

(*Acides en solution aqueuse*).

Nombre de mol. d'acide sur 1 mol. d'alcaloïde.	ClH	AzO_3H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	AsO_4H_3	$C_4H_6O_7$	Alcool absolu.
1/2	—	—	—	—	-134.4°	-134.0°	—	—	Moyenne de 2 observations p = 0.58 - 0.99 sur 25 C.C. $(\alpha)_D$ = - 134.3° - 141.1°
1	-134.4°	-134.3°	-135.4°	-135.2°	134.3	134.3	-134.1°	-133.8°	
2	134.3	134.3	135.3	135.2	133.9	134.0	134.0	133.3	
3	134.3	134.1	135.2	135.1	133.5	134.0	134.0	133.0	
4	134.1	134.0	135.2	135.2	—	—	133.8	132.7	
5	—	—	—	—	—	133.8	—	—	
6	133.6	133.1	—	135.0	133.3	—	—	132.2	
8	—	—	—	—	—	133.8	—	—	
10	133.3	132.2	134.6	134.9	132.2	132.8	133.5	—	
20	132.5	—	134.4	134.6	130.3	—	—	130.6	
30	131.3	—	134.4	134.5	129.1	—	132.7	128.8	

Si l'on compare entr' elles les valeurs obtenues pour le p. r. s. des quatre bases examinées, on voit qu'elles offrent une analogie complète avec la quinamine et la conquinamine, quant à la variation de leur p. r. s. sous l'influence des acides. Cela ressort plus clairement des tableaux suivants, qui n'ont besoin d'aucune explication après les remarques que j'ai faites sur les bases monoacides du quinquina (T. I. p. 24—25).

BRUCINE.

Noms des acides.	P. R. S. observé dans les sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	- 35.9°	- 35.9°
„ bromhydrique	35.5	35.5
„ formique	36.5	36.5
„ acétique	35.6	35.8
„ sulfurique	34.0	34.0
„ oxalique	33.7	34.1
„ phosphorique	—	35.5
„ citrique	35.9	35.9

STRYCHNINE.

Noms des acides.	P. R. S. observé dans les sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	- 34.1°	- 34.7°
„ azotique	34.1	34.4
„ formique	34.0	34.0
„ acétique	34.0	34.0
„ sulfurique	34.3	35.3
„ oxalique	34.4	34.4
„ phosphorique	—	34.4
„ arsénique	—	34.0
„ citrique	34.4	34.4

MORPHINE.

Noms des acides.	P. R. S. observé dans les sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	- 128.2°	- 128.2°
„ azotique	128.4	128.4
„ formique	128.8	.128.8
„ acétique	129.1	129.1
„ sulfurique	128.2	128.3
„ oxalique	127.7	127.7
„ phosphorique	128.4	128.4
„ arsénique	—	128.4
„ citrique	128.0	128.0

CODÉINE.

Noms des acides.	P. R. S. observé dans les sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	- 134.4°	- 134.4°
„ azotique	134.3	134.3
„ formique	135.4	135.4
„ acétique	135.2	135.2
„ sulfurique	134.4	134.4
„ oxalique	134.3	134.3
„ arsénique	134.1	134.1
„ citrique	133.8	133.8

La conclusion de Mr. Tykociner est: que la loi énoncée par moi, concernant la variation du p. r. s. des bases monoacides sous l'influence des acides, est confirmée par les résultats obtenus par lui et que les petits écarts, qu'on trouve parfois entre les valeurs observées, sont la suite de phénomènes secondaires.

A. C. O. Jr.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la transformation des chlorures organiques en iodures au moyen de l'iodure de calcium.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Pour transformer les chlorures organiques en iodures on peut employer divers agents. Ordinairement les chlorures sont chauffés avec l'iodure de potassium, réaction qui dure très-longtemps. Pour les chlorures qui ne peuvent être transformés de cette manière, M. GUSTAVSON [1]) a donné une méthode, qui consiste dans l'emploi de l'iodure d'aluminium; cependant cette réaction est trop vive et semble se manifester dans un autre sens quand on fait réagir ce corps sur les dérivés de substitution chlorés d'allyle. Nous avons enfin l'acide iodhydrique, qui ne peut-être employé qu'à la température ordinaire, car en chauffant il se comporte comme un agent réducteur.

En voulant préparer, il y a peu de temps, quelques dérivés iodés de propylène, j'employai l'iodure de potassium mais comme ce corps ne réagit que très-lentement et ne me donna qu'un faible rendement, je choisis pour atteindre mon but

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **172.** 173.

l'iodure de calcium, parce que nous savons par les recherches thermochimiques, que la différence entre la chaleur de formation du chlorure de calcium et de son iodure est plus grande que celle des chlorures et iodures des autres métaux, excepté l'aluminium.

Le résultat que j'obtins était plus favorable que je n'avais osé l'espérer et la réaction me fournit quelques corps que je me propose de décrire dans un autre mémoire. Ensuite j'ai fait réagir l'iodure de calcium sur quelques carbures d'hydrogène chlorés et je vais décrire les résultats de mes expériences.

Le chlorure d'allyle chauffé avec l'iodure de calcium sec pendant six heures à 100° dans un tube scellé se transforme presque complètement en iodure d'allyle. Le contenu du tube fut traité par l'eau, puis séché et distillé. Le produit obtenu bouillait de 100° à 102° (thermomètre dans la vapeur, pression barom. 761 mill. corr.); la densité était de 1,846 à 15°. Agité avec le mercure, il formait les cristaux caractéristiques de l'iodure de mercurallyle.

Avec les chlorures de la série grasse la réaction est un peu plus lente. Le chlorure d'amyle (p. d'éb. 102°) fut chauffé avec l'iodure de calcium pendant trois heures à 100° dans un tube scellé. Il ne s'était formé que des traces de l'iodure. En chauffant pendant 24 heures, la transformation fut presque complète, et j'obtins l'iodure d'amyle bouillant à 147° (therm. dans la vapeur, press. 759 mm.). La densité à 15° était de 1,499.

Le chlorure d'éthylène chauffé pendant 3 heures à 100° dans un tube scellé avec l'iodure de calcium ne me donna qu'un faible rendement d'un corps cristallisé fusible à 82°, très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant d'où il cristallise par refroidissement. Les cristaux peuvent être sublimés sans que le point de fusion ne varie. Chauffés à une température plus élevée ils se décomposent en dégageant des vapeurs d'iode. Ce corps présentait tous les caractères de l'iodure d'éthylène.

Pour le point de fusion de ce corps on trouve dans presque tous les mémoires une température plus basse. Cependant MM. Aronstein et Kramps [1]) ont trouvé 81°—82° pour un produit $C_2H_4J_2$ qu'ils ont obtenu en chauffant l'iodure d'éthyle avec l'éther iodacétique.

Pour me convaincre que j'avais affaire à l'iodure d'éthylène j'ai fait réagir le gaz oléfiant sur l'iode chauffé à 60°. Les cristaux obtenus présentaient tous les caractères de ceux que j'avais obtenus dans la réaction indiquée ci-dessus; le point de fusion était à 82°.

Le chlorure de benzyle réagit très facilement avec l'iodure de calcium quand on le chauffe pendant 4 heures à 100° dans un tube scellé. Le contenu du tube, coloré en brun-rouge, fut traité par l'eau, puis lavé avec une solution de potasse. Le liquide incolore fut distillé; la température s'éleva bientôt au-dessus du point d'ébullition du chlorure de benzyle, mais vers 215° la substance commença à se décomposer en dégageant des vapeurs d'iode; en même temps la plus grande partie du produit se changea en une masse épaisse. Dans une autre expérience, le contenu du tube fut lavé avec de l'eau puis séché par le chlorure de calcium. Le produit sec, placé dans la glace, se solidifia et je réussis d'en retirer des cristaux blancs, fondant quand on les touche de la main. L'odeur irritante et l'action violente qu'exerce l'iodure de benzyle sur les membranes muqueuses des yeux et du nez et son point de fusion très bas m'ont empêché de le purifier en été et d'en déterminer les constantes physiques.

Je continuerai ces recherches en faisant réagir l'iodure de calcium sur des chlorures organiques oxygénés.

---

1) Ber. d. D. Ch. Ges. **13**. 489.

Leide, Juin 1882.

L'action de l'éthylate de sodium sur le dibromosuccinate symétrique de sodium.

PAR E. MULDER ET H. J. HAMBURGER.

Nous avons ajouté à 25 gr. d'alcool absolu du commerce (d'environ 98%) pesé dans un petit flacon et refroidi, 0,2875 gr. de sodium, c'est à dire quatre fois la quantité calculée selon l'équation (voyez plus bas):

$$\begin{array}{l} COONa \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COONa \end{array} + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} COONa \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH.\,OC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{array} + NaBr$$

Cette solution d'éthylate de sodium donne avec 1 gr. de dibromosuccinate de sodium anhydre, dans des conditions que nous décrirons plus tard en détail, une masse gélatineuse. Après avoir ajouté un peu d'eau, nous l'avons filtrée et précipité la solution au moyen de l'alcool. La masse gélatineuse reformée de nouveau est portée sur un filtre et lavée à l'alcool pour éloigner le bromure de sodium.

Séchée sous une cloche elle forme une matière assez volumineuse et très hygroscopique.

Voici les résultats des analyses de trois diverses préparations, calculés sur 100 parties de matière:

	trouvé:			calculé pour:
	I.	II.	III.	$NaO.CO.CHBr.CH.OC_2H_5.CO.ONa$
C			25,0	25,2
H			2,4	2,4
Br	29,1	28,0	28,2	28,—
Na			16,7	16,2

On a dosé le sodium en chauffant la matière à une température relativement basse dans un creuset de porcelaine (en plaçant une petite flamme à quelque distance du creuset, même pendant la combustion). Le résidu fut traité avec de l'acide bromhydrique faible, évaporé et chauffé au rouge sombre.

Il résulte de ce qui précède que le second atome de brome ne se laisse pas facilement substituer par le groupe aethoxylé C_2H_5O. En faisant réagir l'éthylate de sodium sur la combinaison déjà obtenue — à laquelle on pourrait donner le nom de: monobromo-éthylmalate de sodium — nous espérons obtenir l'acide diéthyltartrique, pour la préparation duquel nous avons déjà fait (en partant de l'acide tartrique) antérieurement [1]) des essais qui n'ont pas été couronnés de succès.

Nous nous réservons de continuer ces expériences dans l'espoir de pouvoir contribuer à une synthèse future de l'érythrite.

---

1) Ber. d. D. chem, Ges. zu Berlin **14** s. 918.

Utrecht, 26 Juin 1882.

Le dosage des halogènes dans les combinaisons du carbone.

PAR E. MULDER ET H. J. HAMBURGER.

Ce qui suit se rapporte à l'excellente méthode à la chaux, due, à ce qu'il parait, à LIEBIG. En premier lieu nous recommandons l'emploi de la chaux pure. Le carbonate de calcium obtenu par précipitation sert à la préparer. On le chauffe dans un tube à incinération sur une grille à combustion au gaz ordinaire, dans un courant d'hydrogène, obtenu par le zinc pur platiné et l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'eau de baryte ne donne plus de précipité. La chaux ainsi obtenue est une poudre très-légère. L'analyse se fait du reste comme d'ordinaire; le tube en verre, servant à l'analyse est uni à un petit tube en U, contenant un peu d'eau chargée d'azotate d'argent, servant à controler et à régler autant que possible la décomposition. Le tube en verre servant à l'analyse a un diamètre de 0,6 cm. et une longueur de 30 cm. Deux dosages de brome dans l'acide succinique symétriquement bibromé donnaient:

57,8 et 57,9 %. (Calculé 57,9).

On avait employé 6 gr. de chaux (1 gr. de Brome demande 0,35 gr. de CaO).

Il y a des cas où la méthode à la chaux ne réussit pas. Un de nous (M.) avait l'occasion de constater un frappant exemple à cet égard par l'analyse de l'hexachlorure de ben-

zine (dont il paraît qu'un dosage de chlore n'a pas été publié jusqu'à présent). Par la chaux on trouvait pour la quantité de chlore sur 100 parties (ces dosages ont été faits par M. VAN DER STAR, amanuensis):

I.	II.	III.	IV.
57,4	58,2	58,5	58,4.

En employant la chaux avec de l'azotate de potasse on obtint: 73,0 (calculé 73,2).

---

1) Voir PÉLIGOT: Ann. de Chimie et de Phys. T. **56**, 66 (1834). MITSCHERLICH: Pogg. Bd. **35**, 371 (1835). LAURENT: Ann. de Chimie et de Phys. T. **63**, 41 (1836) etc. etc.

Utrecht, Juin 1882.

Détermination directe de la chaleur de combinaison de quelques gaz.

PAR F. W. RAABE.

CARBAMATE D'AMMONIUM.

LECHER [1]) a déterminé la chaleur de combinaison de CO_2 et AzH_3, d'une manière indirecte. Il détermina:

$$CO_2,\ KOHaq + 2\,AzH_3,\ H_2SO_4aq + CO_3KHaq,$$
$$SO_4(AzH_4)_2\,aq = A \text{ calories}$$
$$CO_2\ 2\,AzH_3,\ KOH\,aq,\ H_2SO_4\,aq = B \text{ calories}$$
$$CO_2,\ 2\,AzH_3 = A - B \text{ calories.}$$

Il obtint en deux expériences 38817 et 36642 cal. dōnc en moyenne 37700 cal. pour la chaleur de combinaison cherchée. Si l'on considère qu'il dut faire dix déterminations diverses, la concordance entre ces chiffres est assez satisfaisante.

Néanmoins la différence est assez grande pour rendre désirable soit la détermination selon une autre méthode, ou en tout cas un plus grand nombre d'observations.

J'ai déterminé cette chaleur de combinaison d'une manière directe en mêlant les deux gaz CO_2 et AzH_3 à l'état sec.

Le calorimètre employé dans ces expériences était un calorimètre à eau de BUNSEN modifié. Les thermomètres étaient fabriqués par BAUDIN à Paris et avaient 50 divisions

---

1) Sitz. Ber. d. K. Ak. d. Wissensch. II Abth. Oct. 1878.

par degré Celsius, de sorte qu'on pût déterminer avec facilité $^1/_{200}$ de degré; l'agitateur était en forme d'hélice (fig. 2) indiqué par BERTHELOT.

Les gaz furent recueillis sur le mercure. Le CO_2 préparé par le marbre et l'acide chlorhydrique faible, passa d'abord dans un grand tube rempli de chaux sodée (saturée préalablement avec CO_2) et puis par quelques grands tubes contenant de l'acide sulfurique pur et concentré, avant d'arriver dans le gazomètre à mercure. Avant d'entrer dans le calorimètre, il fut encore séché en passant par un petit tube contenant de l'acide sulfurique concentré; ce dernier tube indiqua en même temps la rapidité de l'écoulement du gaz.

Le gaz AzH_3 fut obtenu en chauffant doucement un mélange de chlorure d'ammonium et de chaux vive; avant d'entrer dans le gazomètre il passa par un flacon de WOULF d'environ un litre, entièrement rempli de fragments de chaux vive, et ensuite par deux tubes remplis de marbre calciné.

En sortant du gazomètre il passa d'abord encore par un tube rempli de marbre calciné et enfin par un autre avec des morceaux de sodium.

J'étais donc assuré d'employer des gaz parfaitement secs. Par des expériences préalables j'avais trouvé qu'un dessèchement incomplet des gaz exerce une influence considérable sur le résultat.

La chambre où j'expérimentais avait des murs épais; la lumière directe du soleil n'y entrait pas; par conséquent la température resta sensiblement constante pendant le cours d'une journée. L'eau dont je faisais usage, étant restée plusieurs jours dans le même appartement en avait la température.

Le petit ballon (fig. 3) dans lequel les deux gaz devaient s'unir et placé dans le calorimètre, était fait de verre très mince.

Les embouchures des deux tubes conducteurs *a* et *b* pour le CO_2 et l'AzH_3 se trouvaient dans deux petites cavités dans le fond du ballon. Le troisième tube *c* était capillaire

et servait à éloigner les gaz non combinés. Au niveau de l'eau du calorimètre ces trois tubes étaient joints aux tubes conducteurs *e*, *e* et au tube abducteur *f* au moyen de vis d'ébonite. En calculant la quantité de chaleur je n'ai pris en considération que la partie du ballon entourée par l'eau du calorimètre. Les tubes *e*, *e* et *f* furent séparés du ballon à chaque pesée avant et après l'expérience. On avait pris soin que tous les joints fussent parfaits en vissant des plaques de caoutchouc munis d'un trou entre les deux extrémités bien aplanies des tubes. Dans mes premières expériences le tube capillaire avait un lumen très fin et je n'obtins des résultats concordants que quand il ne se bouchait pas, ce qui arrivait souvent; c'est pourquoi j'ai pris plus tard un tube un peu plus large. S'il se bouchait au commencement de l'expérience, celle-ci devait être rejetée parcequ'il ne se formait pas une quantité suffisante de carbamate d'ammonium, pas même si l'on exerçait une grande pression sur les gaz dans les réservoirs. S'il se bouchait à la fin de l'expérience le calcul du résultat était incertain, puisqu'on ne connaissait pas la proportion entre CO_2 et AzH_3 dans le ballon. De l'une des expériences choisie au hasard, j'ai calculé que chaque cent. cube d'AzH_3 considéré comme CO_2 donnait une différence d'environ 80 cal. Le tube *f* avait un lumen assez large et fut placé par un bout dans le mercure. Dans quelques expériences il fut encore joint à un tube à robinet au moyen duquel on put règler à volonté l'échappement des gaz; une différence dans les résultats ne fut pas appréciable dans le cas cité.

Un peu de mercure pur et sec remplit les deux cavités dans le fond du ballon et ferma les tubes conducteurs *a* et *b*; la formation du carbamate d'ammonium dans ces tubes mêmes était donc empêchée. La capacité du ballon fut déterminée exactement par des pesées avec de l'eau et avec de l'air sec et fut de 65,866 cc.; la valeur en eau fut de 3,3 gr.. La mauvaise conductibilité du verre peut être négligée car en premier lieu le verre du ballon était très mince, en

second lieu le carbamate d'ammonium se fixe au verre, comme l'on sait, et d'autant plus que les parois du ballon sont refroidies artificiellement. Dans les expériences préalables on remarqua que le thermomètre monta dès que les gaz furent conduits dans le ballon.

Pour les pesées on a fait usage d'une balance de précision en ayant égard à la température et à la pression barométrique. Avant chaque expérience le ballon séché avec le plus grand soin et pourvu de la quantité nécessaire de mercure sec et pur fut pesé plein d'air sec; ensuite on le plaça dans le calorimètre et le remplit de gaz CO_2 après y avoir joint les tubes *e*, *e* et *f*. On mit le thermomètre dans le calorimètre et y versa une quantité pesée d'eau distillée, environ 655 gr., après quoi on le ferma avec trois couvercles ne laissant passer que les tubes, le thermomètre et l'agitateur. L'agitateur fut mis en mouvement et pendant 5 à 6 minutes on lut de 20 en 20 secondes, la hauteur du thermomètre au moyen de lunettes.

Le robinet donnant passage à l'AzH_3 fût ouvert peu à peu et en même temps celui du gaz CO_2 de sorte que les deux gaz arrivèrent lentement. Après environ 25 minutes on ferma le robinet de l'AzH_3 tandis que celui du gaz CO_2 resta ouvert. Pendant tout ce temps on observa le thermomètre toutes les 20 secondes. Après 5 à 6 minutes on trouva que le ballon était rempli entièrement de CO_2; ce qui fut controlé en recueillant le gaz sortant sur une lessive de potasse.

On détacha alors le ballon des tubes *e*, *e* et *f* et après l'avoir bien fermé et essuyé on le pesa.

Supposons la pesée avant l'expérience:

Poids du ballon + mercure + air $= b$ gr.
65 c.c. d'air à t degr. et h m.m. pr. bar. $= c$ gr.
poids du ballon + mercure $= b - c$ gr.

Après l'expérience:

Poids du ballon + mercure + CO_2 + carbamate $= b'$ gr.
65 c.c. de CO_2 à t' degr. et h' m.m. pr. bar. $= c'$ gr.
poids du ballon + mercure + carbamate $= b' - c'$ gr.

La différence $(b' - c') - (b - c) = s$ est donc la quantité de carbamate d'ammonium qui s'est formée. A cause de la longue durée de l'expérience on corrigea les différences de température trouvées selon la formule connue de Regnault—Pfaundler, et cela quoique le refroidissement fut minime.

La chaleur de combinaison moléculaire cherchée R découle alors de la formule:

$$R = \frac{m}{s} (a + p) (t_2 - t_1)$$

dans laquelle:

m = poids moléc. du carbamate = 78

s = quantité formée de carbamate en gr.

a = eau du calorimètre en gr.

p = valeur en eau du calorimètre, du thermomètre, du ballon, du mercure et de l'agitateur en gr.

$t_2 - t_1$ = la différence de température corrigée en degrés Celsius.

Le résultat de sept expériences se trouve dans le tableau suivant:

N°.	T	t_a	t_b	$t_2 - t_1$	$a + p$	s	R
1	10,5°	10,7175°	11,240°	0,526°	679,57 gr.	0,7102 gr.	39256 c
2	10,5	10,700	11,291	0,6026	677,24 „	0,8071 „	39440
3	11	11,045	11,630	0,610	673,8 „	0,8173 „	39226
4	10,5	10,715	11,259	0,5598	680,47 „	0,7537 „	39422
5	7	7,280	7,619	0,343	675,18 „	0,461 „	39184
6	6,5	6,223	6,436	0,221	675,44 „	0,2938 „	39630
7	6,5	6,6725	7,082	0,4129	676,6 „	0,5599 „	39000

dans lequel:

T = la température de la chambre

t_a = la température au commencement

t_b = la température à la fin

$t_2 - t_1$ = l'élévation de température corrigée

$a + p$ = la valeur en eau du calorimètre

s = la quantité formée de carbamate d'ammonium

R = la chaleur de combinaison moléculaire.

De mes expériences j'obtins donc en moyenne — 39300 calories — comme valeur la plus probable de la quantité de chaleur, devenant libre quand 44 gr. de CO_2 et 34 gr. de AzH_3 se combinent en formant 78 gr. de carbamate d'ammonium à une température de 7—11 degrés et sous une pression barométrique moyenne de 765 m.m.

Pour controler un peu le chiffre trouvé, j'ai déterminé encore la chaleur de dissolution et de transformation du carbamate d'ammonium et j'ai trouvé — 3450 cal.; Thomsen et Berthelot ont trouvé:

	Th.	B.
CO_2 aq, 2 AzH_3 aq	16375	11500
CO_2, aq	5882	5600
2 AzH_3. aq	16870	17640.

Si l'on substitue ces valeurs dans l'équation thermochimique: CO_2 aq, 2 AzH_3 aq = — CO_2, aq — 2 AzH_3, aq + + CO_2, 2 AzH_3 + CO_2 2 AzH_3, aq + transformation de CO_2 2 AzH_3 aq

on trouve pour CO_2, 2 AzH_3 selon Thomsen 42500 cal selon Berthelot 38100 cal.

Je préparai le carbamate d'ammonium selon la méthode de Basaroff. Les gaz secs furent recueillis dans l'alcool absolu et le carbamate qui se forme fut encore chauffé avec une partie de l'alcool dans une forte bouteille bien bouchée (fig. 1) jusqu'à 110° au bain d'eau salée; après cela on le fit refroidir lentement.

CHLORURE D'AMMONIUM.

La chaleur de combinaison d'AzH_3 et de HCl en formant AzH_4Cl a été déterminée d'une manière indirecte par plusieurs expérimentateurs, Thomsen, Berthelot, Favre et Silbermann, selon l'équation thermochimique:

AzH_3, HCl = AzH_3, Aq + HCl, Aq + AzH_3Aq, HClAq — — AzH_4Cl, Aq.

Favre et Silbermann [1]) ont aussi essayé de déterminer directement cette chaleur de combinaison en mêlant les deux gaz à l'état sec; ils obtinrent pour cette chaleur de combinaison 39770 cal. Cependant ils attachent peu de valeur à ce chiffre et preferent le chiffre 43240 obtenu par voie indirecte. Ils semblent vouloir expliquer le chiffre bas obtenu par voie directe en admettant que le chlorure d'ammonium poreux absorbe l'ammoniaque. Cette absorption aurait pour conséquence qu'on fit entrer dans le calcul plus de chlorure d'ammonium qu'il ne s'en est formé, d'un autre coté elle aurait pu avoir pour effet une élévation de température; toute fois le résultat aurait été un chiffre trop bas.

Il me parut bien valoir la peine de réitérer les expériences de F. et S.

J'employai le même ballon, seulement j'échangeai le tube capillaire *c* qui se bouchait bientôt contre un tube plus large. Je ne pus pas employer non plus le mercure, pour fermer les tubes conducteurs, comme dans les expériences précédentes, parce que le mercure est attaqué par l'action combinée de l'air, de HCl, AzH_3 et AzH_4Cl. Il se forma un peu de chlorure d'ammonium dans les tubes conducteurs. On pourrait se demander si la chaleur dégagée ici se communique bien en totalité à l'eau du calorimètre. Si ce n'est pas le cas, on doit trouver nécessairement un chiffre trop bas; en tout cas cette faute, si elle est commise, ne peut être que très faible.

Le gaz AzH_3 fut préparé et séché de la même manière que dans les expériences précédentes. Le gaz HCl fut préparé de la manière indiquée par Solvay c. a. d. en dissolvant du chlorure de calcium dans de l'acide chlorhydrique et en chauffant doucement cette solution, qui dégage du gaz HCl sec, qu'on recueillit sur l'acide sulfurique concentré. Je fus donc sûr d'employer des gaz secs.

Le ballon fut rempli d'air sec et placé dans le calorimètre;

---

1) Ann. d. Chim. et d. Phys. Sér. III t. 37 p. 421.

après avoir observé la température pendant environ cinq minutes on ouvrit les réservoirs de AzH_3 et de HCl et fit entrer lentement les deux gaz. On observa le thermomètre toutes les 20 secondes.

Après environ 25 minutes il s'était formé une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, on ferma donc les robinets d'abord celui de l'AzH_3 ensuite celui du HCl. On fit passer dans le ballon de l'air sec jusqu'à ce que le papier de tournesol bleu ne fût plus coloré en rouge.

Le ballon plein d'air sec avait été pesé avant l'expérience, à la fin il fut de nouveau pesé; la différence de ces deux pesées indique la quantité de chlorure d'ammonium qui s'était formée. Dans le tableau suivant sont indiqués les résultats de 4 expériences. Les lettres ont la même signification qu'à la page 162.

T . . .	12,5°	11,5°	10°	9°
t_a . . .	12,3325	11,680	10,148	9,260
t_b . . .	12,7775	12,120	10,585	9,7826
$t_2 - t_1$ . . .	0,4536	0.453	0,447	0,530
a + p . . .	675,5 gr.	672,7 gr.	674,7 gr.	676,5 gr.
S . . .	0,3695	0,3669	0,3635	0,431
R . . .	44363 c.	44591 c.	44387 c.	45500 c.

donc en moyenne R = 44460 cal.

Par voie indirecte calculé selon l'équation pag. 163 on a trouvé pour AzH_3, HCl

Thomsen	Berthelot	Favre
41899 c.	42700 c.	43240 c.

Contrairement à l'opinion de F et S le chiffre trouvé par moi d'une manière directe semble être plutôt trop fort que trop bas. Je n'oserais décider si l'absorption du gaz AzH_3 par le chlorure d'ammonium, présumée par eux existe réellement ou non, ni à quelle cause leur chiffre trop bas doit être attribué. Il ne me paraît pas probable que le chiffre trouvé par moi soit en réalité trop fort et quoiqu'on ne

puisse nier la possibilité que de petits cristaux de chlorure d'ammonium, formés dans le calorimètre, ne se soient éloignés au dehors, la concordance des résultats est telle qu'il est difficile d'admettre une cause de fautes sans doute très inconstantes (quelques milligr. auraient donné une différence considérable dans mes expériences).

Utrecht, 15 Juillet 1882.

Laboratoire de Mr. E. Mulder.

L'ozone en présence du noir de platine.

PAR E. MULDER ET H. G. L. VAN DER MEULEN.

Deux expériences ont été faites afin d'apprendre à connaitre la conduite ci-dessus indiquée. Dans la première nous avons fixé un tube en *v*, contenant environ 8,5 gr. de noir de platine, à un appareil à effluve, ce qui ne pouvait se faire avec de la cire à cacheter selon la méthode de BERTHELOT [1]) parce que le tube en *v* devait être pesé après l'expérience; c'est pourquoi nous nous sommes servi de petits bouchons. Nous avions déterminé d'avance, du moins à peu près, la quantité en poids d'ozone (sur un litre à 0° et 760 m.m.) se formant avec une étincelle d'induction de longueur connue et un courant d'oxygène d'une rapidité déterminée; cette quantité était d'environ 60 milligr. d'ozone par litre d'oxygène sec. Le poids du tube avec le noir de platine fut au commencement de 25,5094 gr. et après chaque litre d'oxygène, ayant passé par l'appareil à effluve et par le tube:

25,5130 gr.
25,5135 „
25,5155 „

La petite augmentation du poids doit être attribuée à un peu d'humidité formée entr'autres par l'oxydation des bou-

---

1) Essai de Mécanique chimique I p. 231 II p. 366.

chons par l'ozone, car les bouchons avaient blanchi un peu. Après avoir séjourné quelque temps dans un exsiccateur le poids du tube diminua jusqu'à 25,508 gr., d'où nous conclûmes que le noir de platine a attiré un peu d'humidité de l'air (en le transportant dans le tube).

Si l'on prend en considération que dans cette expérience environ $60 \times 3 = 180$ mgr. d'ozone ont passé par le tube, tandis que tout l'ozone est détruit — le gaz sortant n'avait plus la moindre odeur d'ozone et ne donna aucune réaction avec du papier à l'iodure de potassium et à l'amidon — et qu'on peut estimer que la troisième partie pourrait être fixée par le noir de platine, (comme c'est le cas avec l'acide arsénieux en solution aqueuse et avec le mercure) le poids du tube aurait du s'augmenter pas moins de 60 mgr.

La seconde expérience fut mieux disposée car le tube en *v* avec le noir de platine fut joint à l'appareil à effluve par les extrémités usées l'une dans l'autre de sorte que l'ozone ne fut en contact qu'avec du verre et avec le noir de platine.

Pour le bien sécher nous avons chauffé le tube avec le noir de platine à 100° — 110° dans un courant d'oxygène sec. Toutefois nous n'avons réussi à avoir un poids suffisamment constant à cause de l'hygroscopicité extrême du noir de platine. Nous résolumes donc de faire passer par le tube en *v* avec environ 4 gr. de noir de platine tour à tour un litre d'oxygène et d'oxygène ozonifié. Le poids du tube était de 31,833 gr. et après y avoir fait passer:

l'ozone	31,834	gr.
l'oxygène	31,834	„
l'ozone	31,8355	„
l'oxygène	31,8365	„
l'ozone	31,837	„

Dans cette expérience nous nous sommes servi d'un autre appareil à effluve, donnant environ 35 mgr. d'ozone par litre, dans les conditions où nous travaillions. En tout $35 \times 3 = 105$ mgr d'ozone, dont la troisième partie est 35 mgr. ont passé par le tube en *v* avec le noir de platine.

Comme dans la première expérience nous fîmes passer un peu d'oxygène après le courant d'ozone avant de peser, et pendant la pesée le courant d'oxygène sec continuait à passer par l'appareil à effluve pour le tenir aussi sec que possible. L'oxygène fut purifié par un tube avec de l'acide sulfurique et un appareil avec de la lessive de potasse.

Le résultat de la seconde expérience est aussi moins douteux que celui de la première et on peut donc bien admettre comme très-probable que le noir de platine a la propriété de décomposer l'ozone. De l'oxygène ozonifié sortant de l'appareil à effluve et conduit d'abord par un tube avec de l'eau (l'ozone n'est que très peu soluble dans l'eau) puis par le tube avec le noir de platine fut aussi entièrement privé de l'ozone.

Il n'est pas probable que, s'il se formait H_2O_2 dans ces expériences, celui ci pourrait subsister parce qu'il est décomposé par le noir de platine (voyez plus tard).

Il découle de ce qui précède que très probablement l'ozone (tant sec qu'humide) est transformé en oxygène ordinaire par la présence du noir de platine. Ceci est, pour autant que nous sachions, le premier exemple de transformation d'un élément dans une allotropie sous l'influence d'un autre élément, sans que ces éléments réagissent chimiquement l'un sur l'autre. Toutefois l'explication de cette propriété n'est pas aussi simple qu'on pourrait peut être l'attendre. Du moins les cas suivants sont possibles:

1. Le noir de platine condense l'ozone et celui-ci est par là transformé en oxygène ordinaire:

$$000 + 000 = 3\,00.$$

Il est alors clair, qu'on aurait dû trouver une augmentation appréciable du poids du noir de platine, ou en d'autres termes, une partie de l'ozone aurait du se soustraire à la décomposition. En tout cas il n'est pas clair que l'ozone soit décomposé d'une manière si extrêmement facile

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

par le noir de platine, car la chance de rencontre des molécules ne peut être très grande.

2. L'ozone est décomposé par le noir de platine de la manière suivante:

$$OOO = OO + O,$$

et cet atome d'oxygène libre reste combiné d'une manière physico-chimique au platine, jusqu'à ce qu'une autre molécule d'ozone vienne le délivrer:

$$OOO + O = 2\,OO.$$

La chance de cette dernière rencontre semble ne pouvoir être très grande tandis que la rapidité avec laquelle les dernières traces d'ozone de l'oxygène ozonifié sont décomposées, plaide pour des circonstances très favorables.

3. En effet ces conditions favorables semblent être présentes, si l'oxygène ordinaire condensé par le noir de platine possède la propriété de décomposer l'ozone. Mais alors l'oxygène ordinaire doit être décomposé en quelque façon par le noir de platine, puisque l'oxygène ordinaire ne saurait donner de l'oxygène ordinaire avec l'ozone; en tout cas il faut de l'énergie pour la décomposition de OOO en OO et O. L'adoption de cette décomposition partielle, ne saurait présenter des difficultés du point de vue théorétique, car l'oxygène ordinaire, combiné d'une manière physico-chimique au platine ne peut rester dans son état moléculaire primitif et il est à présumer que le lien des atomes d'oxygène s'affaiblit par l'attraction du platine.

D'ordinaire les phénomènes, ayant rapport à la détermination quantitative de l'état d'équilibre d'un système donné de molécules de la même nature ou de nature différente, à une certaine température, une certaine pression et quelquefois dans un certain état électrique, sont compris sous la dénomination de dissociation. Nous désirons donner le nom de dislocation à des phenomènes qui s'en rapprochent.

Ainsi l'on peut admettre que l'oxygène ordinaire est disloqué sous l'influence du platine, c'est à dire que les

atomes de la molécule d'oxygène condensé se sont séparés un peu. On peut donc considérer que ces atomes forment une combinaison faible avec le platine et ne sont réunis entr'eux que d'une manière très faible et l'on peut représenter la réaction par:

$$OOO + O = 2\,OO$$

On est en droit de demander, ce que devient l'autre atome d'oxygène, tous les deux dérivant d'une molécule primitive d'oxygène ordinaire condensé par le platine. Il est assez facile pour cet atome de trouver de l'ozone, mais c'est surtout par échange que l'équilibre peut être suffisamment rétabli (voyez plus tard).

Nous ne savons pas si l'expérience suivante est connue à savoir; que le noir de platine, placé sur du papier amidonné à l'iodure de potassium, le fait bleuir, comme le font OOO et H_2O_2 et nécessairement aussi les atomes d'oxygène libre. Il nous semble que cette expérience plaide en faveur de l'explication théorétique que nous avons donnée de la conduite de l'oxygène ozonifié envers le noir de platine (voyez 4).

4. En présence d'eau le noir de platine pourrait donner avec l'oxygène ordinaire H_2O_2 qui détruit l'ozone selon:

$$OOO + H_2O_2 = 2\,OO + H_2O.$$

Le noir de platine détruit en même temps H_2O_2 selon:

$$2\,H_2O_2 = OO + 2\,H_2O.$$

Le corps H_2O_2 ne serverait alors que comme terme de passage, c'est à dire au moment de sa naissance. Il semble pourtant que la présence de l'eau n'est pas exigée pour la décomposition de l'ozone au moyen du noir de platine.

En vue de déterminations thermochimiques, qui seront communiquées plus tard, il est indifférent de quelle manière l'ozone est décomposé, pourvu que l'état final du noir de platine soit égal à l'état primitif.

Mettons: $00{,}0 = a$ et $0{,}0 = b$

alors nous avons (sans compter la chaleur de condensation moléculaire):

$$000,000 = -2a + b$$

Représentons la chaleur de combinaison physico-chimique de platine et d'un atome d'oxygène par:

$$Pt_x,\ 0 = \alpha$$

alors nous avons:

$$000, Pt_x\ 0 = -a - \alpha + b$$

Dès que $Pt_x\ O$ est décomposé, il se reforme par l'oxygène ordinaire présent. En réalité la réaction thermo-chimique est donc:

$$2\,000, 2\,Pt_x\ 0 = 000,000 - 2\,(Pt_x, 0) +$$
$$+ 0,0 + 2\,(Pt_x, 0) - 0,0 = 000,000 = -2a$$
$$-2\alpha + 2\alpha + b - b + b = -2a + b$$

En effet la réaction serait la même en l'absence du platine si les molécules d'ozone réagissent entr'elles selon l'équation connue:

$$2\,000 = 3\,00.$$

Utrecht, 28 Avril 1882.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique de l'apocinchonine et de l'hydrochlorapocinchonine sous l'influence des acides.

PAR A. C. OUDEMANS Jr. [1]).

Mes recherches sur le p. r. s. des alcaloïdes du quinquina m'ont amené à ce résultat [2]), que les bases diacides diffèrent des bases monoacides par des caractères spéciaux, qui peuvent se formuler de la manière suivante:

1°. Le p. r. s. des bases monoacides, comme il se montre dans les solutions aqueuses des sels neutres, est le même pour tous les sels et indépendant du caractère chimique de l'acide, auquel la base est unie.

2°. Les bases diacides forment deux séries de sels; dans chacune de ces séries elles apparaissent avec un p. r. s. distinct, qui en général a une valeur beaucoup plus élevée dans les sels neutres que dans les sels basiques.

Mr. O. HESSE, en communiquant le résultat de ses recherches sur la conquinamine [3]), prétend que les lois que j'ai cru avoir constatées et que j'ai formulées antérieurement n'existent pas et que les régularités qui m'ont amené au résultat sus-dit, ne sont que l'effet d'une illusion.

Je me permets de traduire textuellement les phrases, dans

---

1) In extenso: Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde Deel XVIII, p. 1 et Suiv.

2) Voir T. 1 de ce journal p. 18—40.

4) Annales der Chemie und Pharmacie T. 209. p. 68 et suiv.

lesquelles Mr. Hesse exprime son opinion sur mes travaux à ce sujet.

„Il ressort de mes expériences, que la conquinamine a „le même p. r. s. dans une solution neutre que dans une „solution acide.

„Oudemans, qui a observé le même phénomène, croit pou„voir le rattacher à la basicité de notre alcaloïde. — Ce„pendant cette supposition est erronée; car il „y a des bases, qui dans une solution acide et „neutre[1]) d'un point de vue stöchiométrique) „ne montrent aucune différence appréciable „quant à leur p. r. s., bien que ces bases soient „diacides. Comme exemple de ce cas je puis „citer l'hydrochlorapocinchonine."

On ne s'étonnera pas que, après une sentence si péremptoire, j'ai voulu prendre connaissance des preuves, que l'habile chimiste de Feuerbach aurait pu alléguer à l'appui de son assertion; à mon grand regret cependant je n'ai pu trouver d'autres renseignements sur un sujet qui m'intéressait si fort, que ceux qui sont contenus dans un mémoire sur l'hydrochlorapocinchonine, inséré dans les Annales de Liebig[2]). L'auteur n'y communique d'autres données sur le p. r. s. de la base nommée que celles, qui ont rapport à une solution de la base libre dans l'alcool à 97 % (+ 205,4°) et à une solution aqueuse contenant une molécule d'alcaloïde sur 3 mol. d'acide chlorhydrique (+ 208,0°).

Le fait le plus curieux, c'est que Mr. Hesse attribue à la base diacide sus-nommée, comme à d'autres bases congénères, la propriété de ne pas former de sels neutres (basiques selon ma définition). En parcourant le mémoire de Mr. Hesse on cherche en vain des données ou des énoncés, d'où l'on puisse déduire qu'il a tâché d'obtenir des combinaisons de cet ordre dont il nie l'existence.

---

1) Ce sont les composés, que je nomme neutres et basiques. Voyez T. I. p. 26 Note.

2) Ann. der Chemie und Pharmacie. T. **205**, p. 348—350.

Devant ces faits, on se demande: S'il n'existe pas de sels neutres dans la série des sels de l'hydrochlorapocinchonine, comment donc Mr. Hesse a-t-il pu constater l'identité du p. r. s. de la base sous la forme de sels neutres et de sels acides?

La contradiction évidente dans les énoncés de Mr. Hesse et l'intérêt que je prenais à voir la question élucidée, m'ont induit à faire des recherches sur les deux bases dérivées de la cinchonine, savoir l'apocinchonine et l'hydrochlorapocinchonine. Les pages suivantes contiendront un résumé de mes résultats sur ce sujet, surtout concernant le p. r. s. des deux alcaloïdes sous la forme de sels neutres et basiques (acides et neutres selon la nomenclature de Mr. Hesse).

APOCINCHONINE.

Cette base fut préparée par moi selon le précepte donné par Mr. Hesse. Je n'ai rien à ajouter aux remarques qu'il a faites à ce sujet.

La recherche sur le p. r. s. de la base isolée, dissoute dans l'alcool absolu, me donna le résultat suivant:

$$(\alpha)_D = + 159{,}7^\circ$$

(Concentration: 1,56 gr. sur 100 CC. de liquide; $t = 16^\circ$ C.).

Mr. Hesse trouva pour la base dissoute dans l'alcool à 97 % $(\alpha)_D = + 160{,}0^\circ \left(\frac{p}{100\ V} = 1\right)$.

SELS D'APOCINCHONINE.

Les sels d'apocinchonine, que j'ai préparés et étudiés, appartiennent tous à la série des combinaisons basiques; pour déterminer le p. r. s. de la base sous la forme des sels

neutres je me suis contenté de la dissoudre dans une quantité calculée d'acide, dilué d'eau.

Les sels basiques que j'ai examinés se présentent sous l'aspect d'aiguilles fines et sont en général peu solubles dans l'eau, de sorte que, pour la détermination des p. r. s. j'étais parfois forcé de n'employer que des solutions assez étendues. L'azotate fait exception à cette règle; en effet je n'ai pu obtenir ce sel que sous la forme d'une matière amorphe très soluble dans l'eau. L'acétate basique ne paraît être stable qu'en présence d'un excès d'acide et ne pouvait être obtenu sous la forme cristallisée. Le formiate basique montrait une certaine tendance à cristalliser dans une solution acide, mais il me fut impossible de séparer les cristaux très fins de l'eau-mère sirupeuse, dont ils étaient imprégnées.

Chlorhydrate basique. $\overset{+}{A}p$, $ClH + 2\,H_2O$

P. R. S. 1) $(\alpha)_D = +\ 139{,}0°$ (Conc. $= 0{,}006$; $t = 16°$ C.).
$(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\ 171{,}9°$

2) $(\alpha)_D = +\ 138.5°$ (Conc. $= 0{,}010$; $t = 16°$ C.).
$(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\ 171{,}3°$

3) $(\alpha)_D = +\ 138{,}5°$ (Conc. $= 0{,}015$; $t = 16°$ C.).
$(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\ 171{,}3°$

Bromhydrate basique. $\overset{+}{A}p$, $BrH + A_2O$

P. R. S. $(\alpha)_D = +\ 126{,}2°$ (Conc. $= 0{,}0076$; $t = 16°$ C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\ 168{,}7°$

Iodhydrate basique. $\overset{+}{A}p$, $IH + H_2O$

P. R. S. $(\alpha)_D = +\ 117{,}2°$ (Conc. $= 0{,}006$; $t = 16°$ C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\ 175{,}5°$

Sulfate basique. $2\,(\overset{+}{A}p)$, $SO_4H_2 + 3\,H_2O$

P. R. S. $(\alpha)_D = +\ 130{,}0°$ (Conc. $= 0{,}0048$; $t = 16°$ C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\ 164{,}0°$

Chlorate basique. $\overset{+}{A}p$, ClO_3H

P. R. S. $(\alpha)_D = 129{,}0°$ (Conc. $= 0{,}0069$; $t = 16°$ C.). $(\alpha_D$ calculé pour la base $= +\ 166{,}2°$

Perchlorate basique. $\overset{+}{A}p$, $ClO_4H + H_2O$

P. R. S. $(\alpha)_D = +124{,}9°$ (Conc. = 0,0052 ; t = 16° C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +175{,}3°$

Oxalate basique. $2(\overset{+}{A}p)$, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Ce sel était si peu soluble dans l'eau, que j'étais contraint de renoncer à la détermination de son p. r. s.

APOCINCHONINE SOUS LA FORME DE SELS NEUTRES ET SOUS L'INFLUENCE DES ACIDES EN EXCÈS.

Comme je l'ai déjà fait en communiquant les résultats de mes recherches antérieures sur les bases du quinquina, je réunirai dans un tableau les valeurs obtenues pour le p. r. s. de l'apocinchonine, comme il se montre dans les circonstances indiquées à la tête de ce paragraphe.

La proportion d'alcaloïde, contenue dans 20 C.C. de liquide, était comme auparavant 1 molécule exprimée en milligrammes (0,294).

Nombre de molécules d'acide sur 1 molécule d'alcaloïde.	ClH	BrH	AzO_3H	ClO_3H	ClO_4H	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3	$C_6H_8O_7$
1	—	—	—	—	—	—	—	+210,7°	+192,4°	—	+182,4°
1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+187,5°	—
1,5	—	—	—	—	—	—	—	211,6	205,5	202,9	191,0
1,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	211,8	—
2	+211,4°	+213,0°	+210,7°	+215,4°	+213,0°	—	—	212,9	208,1	213,5	202,7
2,16	—	—	—	—	—	+199,9°	—	—	—	—	—
2,5	211,5	213,1	212,7	—	218,0	—	—	—	206,9	212,9	203,8
2,7	—	—	—	—	—	207,6	—	—	—	—	—
3	211,0	211,5	212,1	215,7	217,5	—	+180,3° [1])	210,6	206,0	213,1	—
3,24	—	—	—	—	—	209,9	—	—	—	—	—
4	209,6	—	212,1	214,8	217,1	—	182,4	210,6	204,5	—	206,1
4,32	—	—	—	—	—	211,3	—	—	—	—	—
4,5	—	208,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	204,6	213,0	—
6	—	—	—	—	—	—	—	208,7	—	—	—
7	—	204,6	208,7	213,6	216,1	—	192,9	—	—	—	—
7,56	—	—	—	—	—	215,0	—	—	—	—	—
8	205,5	—	—	—	—	—	—	—	202,5	—	205,0
10	—	202,0	206,6	211,3	215,2	—	—	—	—	210,0	—
10,8	—	—	—	—	—	216,3	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	197,1	—	—	—	203,0
14	201,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	199,7	—	—	—	—	—	201,8	—	—	—	—
25,92	—	—	—	—	—	216,2	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	204,0	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	204,7	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	214,8	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	205,7	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	203,0	—	—	—	—
160	—	—	—	—	—	—	199,6	—	—	—	—

1) L'apocinchonine ne put pas être mise en dissolution qu'en employant au moins 2,8 molécules d'acide acétique.

HYDROCHLORAPOCINCHONINE.

Pour la préparation de l'hydrochlorapocinchonine j'ai suivi les indications données par M. M. Zorn et Hesse. Mes expériences à ce sujet ne s'accordent pas cependant tout à fait avec celles de Mr. Hesse. Le produit obtenu par le chauffage en vase clos à une température de 140—150° C. de la cinchonine dissoute dans un excès d'acide chlorhydrique saturé à — 18° C., n'était pas toujours de la même nature. Tantôt la liqueur était à peine colorée, tantôt elle avait une teinte très foncée. En y ajoutant son volume d'eau, je ne pouvais pas toujours constater la séparation immédiate du dichlorhydrate; il me semble que la cristallisation de ce sel était entravée par la présence d'autres substances tenues en solution; en effet quelquefois le dichlorhydrate ne se séparait du liquide que très lentement et ne cessait de se déposer qu'après un laps de temps assez considérable. La quantité de diapocinchonine formée en même temps variait aussi dans des limites assez étendues.

Bien que j'aie varié les proportions des matières mises ensemble et les conditions de température je n'ai pas réussi à trouver une méthode plus avantageuse pour la préparation du dichlorhydrate. Mes observations, du reste, sur les propriétés physiques de ce sel et de la base chlorée qu'elle contient, sont d'accord avec celles de Mr. Hesse, excepté en ce qui concerne le p. r. s., pour lequel, comme on le verra plus tard, j'ai trouvé un chiffre plus élevé. De même en étudiant le caractère chimique de la base j'ai obtenu un tout autre résultat que Mr. Hesse.

Pour me convaincre, que la base que j'avais préparée, était bien l'hydrochlorapocinchonine, je déterminai la quantité de chlore contenue dans la base libre et la quantité d'halogène, qui se trouve sous la forme d'acide chlorhydrique dans le dichlorhydrate cristallisé. Voici les résultats de ces recherches.

1) 0,2872 gr, de la base, décomposés par le chauffage avec le carbonate de soude pur, donnèrent 0,1244 gr. de AgCl. De ce chiffre on calcule pour la quantité de chlore dans la base 10,71 p.c. Le formule exige 10,74 p.c.

2) 0,4380 gr. du chlorhydrate, dissous dans l'eau et précipités par l'azotate d'argent, donnèrent, 0,3090 gr. de AgCl, d'où l'on déduit pour la quantité de Cl sous la forme de HCl 17,49 p.C. La formule exige une quantité de 17,59 p.C.

Ces données, mises en rapport avec le fait que j'ai employé dans la préparation du sel analysé de la cinchonine purifiée, ne laissent aucun doute sur l'identité de la base examinée par moi avec l'hydrochlorapocinchonine.

Il me reste encore à communiquer ici les chiffres que j'ai obtenus pour le p. r. s. de la base dans l'alcool de 97 p.C. (en volume)

1) $(\alpha)_D = + 211^\circ \pm 1^\circ$ (Conc.: 0,0949 gr. de la base sur 20 C.C. d'alcool $t = 18^\circ$ C.).

2) $(\alpha)_D = + 210 \pm 2^\circ$ (Conc.: 0,0531 gr. de la base sur 20 C.C. d'alcool; $t = 16^\circ$ C.).

Ces valeurs sont plus élevées que celle trouvée par Mr. Hesse ($+ 205,4^\circ$) bien que les conditions de concentration et de température fussent à peu près identiques dans ma première expérience et dans la sienne.

SELS D'HYDROCHLORAPOCINCHONINE.

Comme je l'ai déja remarqué au commencement de cette communication, Mr. Hesse attribue à l'hydrochlorapocinchonine la propriété de ne former qu'une série de sels, celle des sels acides (neutres selon ma définition). Cette propriété bien étrange dans une base diacide appartient de même, selon le chimiste de Feuerbach, à l'hydrochlorapoquinidine. En lisant le mémoire cité plus haut sur les bases dérivées des bases du quinquina par l'addition de l'acide chlorhy-

drique, on ne trouve aucun indice, d'où l'on pourrait déduire que M. Hesse a tâché de préparer les sels de la base chlorée nommés ordinairement sels neutres. Quoi qu'il en soit, j'ai pu me convaincre, que la préparation de ces sels se fait sans aucune difficulté si on combine la base à la quantité calculée d'acide dans de l'alcool faible.

En chauffant la liqueur, jusqu'à ce que tout soit dissous et en la laissant refroidir, on obtient aisément les sels voulus sous l'état cristallisé. Seulement dans le cas des acides faibles comme l'acide formique, l'acide acétique etc., il se pourrait qu'on fût obligé d'ajouter un peu plus que la quantité calculée d'acide. J'ai préparé de la manière décrite le chlorhydrate, sulfate, azotate, chlorate et perchlorate basique de l'hydrochlorapocinchonine, (dont les quatre premiers sont assez solubles dans l'eau, pour en déterminer le p. r. s.).

Je procéderai maintenant à la description des sels neutres et basiques obtenus par moi dans mes expériences sur l'hydrochlorapocinchonine.

Chlorhydrate basique. $(Cl\,\overset{+}{A}p\,H)$ [1]), $ClH + H_2O$. Aiguilles fines, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

P. R. S. $(\alpha)_D = +\,165{,}9°$ (Conc. $= 0{,}0045$, $t = 16°$ C.) $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\,193{,}2°$.

Chlorhydrate neutre. $(Cl\,\overset{+}{A}p\,H)$, $2\,ClH$. Sel décrit par M.M. Zorn et Hesse.

P. R. S. $(\alpha)_D = +\,185{,}0°$ (Conc. $= 0{,}0197$, $t = 16°$ C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\,226{,}0°$.

Bromhydrate neutre. $(Cl\,\overset{+}{A}p\,H)$, $2\,BrH$. Ce sel ressemble en tous points au chlorhydrate neutre et forme comme celui-ci des cristaux brillants. Il est un peu moins soluble dans l'eau et ne contient probablement point d'eau de cristallisation. (Je n'ai pas fait d'expérience à ce sujet).

---

1) Pour abréger je substitue à la formule détaillée de l'hydrochlorapocinchonine le signe $(Cl\,\overset{+}{A}p\,H)$.

Sulfate basique. 2 (Cl $\overset{+}{\text{Ap}}$ H), $SO_4H_2 + 3\,H_2O$. Aiguilles très fines, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

P. R. S. $(\alpha)_D = +\,156{,}6°$ (Conc. = 0,005; t = 16° C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\,192{,}5°$.

Azotate basique. (Cl $\overset{+}{\text{Ap}}$ H), AzO_3H. Aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Le sel, chauffé à 130° C. ne perd pas d'eau de cristallisation.

P. R. S. $(\alpha)_D = +\,173{,}5°$ (Conc. = 0,005; t = 16° C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\,194{,}8°$.

Chlorate basique. (Cl $\overset{+}{\text{Ap}}$ H), ClO_3H. Ce sel ressemble à l'azotate basique pour la forme mais il est un peu plus soluble dans l'eau que celui-ci; il ne perd rien en poids à 130° C. et ne contient pas d'eau de cristallisation.

P. R. S. $(\alpha)_D = +\,155{,}3°$ (Conc. = 0,005; t = 16° C.). $(\alpha)_D$ calculé pour la base $= +\,194{,}9°$.

Perchlorate basique. (Cl $\overset{+}{\text{Ap}}$ H), $ClO_4H + xH_2O$. Ce sel se sépare sous la forme d'aiguilles brillantes d'une solution saturée à chaud dans l'alcool dilué. Il est trop peu soluble dans l'eau pure, pour en déterminer le p. r. s. avec justesse.

Oxalate neutre. (Cl $\overset{+}{\text{Ap}}$ H), $C_2H_2O_4 + xH_2O$. Aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

HYDROCHLORAPOCINCHONINE SOUS L'INFLUENCE D'UN EXCÈS D'ACIDE ET EN SOLUTION AQUEUSE.

Le tableau suivant contient l'ensemble des valeurs, obtenues pour le p. r. s. de la base sous l'influence des mêmes acides, que j'ai employés en étudiant l'apocinchonine.

Nombre des molécules d'acide sur 1 molécule d'alcaloïde.	ClH	BrH	AzO_3H	ClO_3H	ClO_4H	CH_2O_2	$C_2H_2O_2$	SO_4H_2	$C_2H_2O_4$	PO_4H_3	$C_6H_8O_7$
1	—	—	—	—	—	—	—	+226,3°	—	—	—
1,5	—	—	—	—	—	—	—	227,4	+219,4° 2)	—	—
1,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+229,0° 2)	—
2	+226,8°	+225,2°	+225,3°	+228,5°	—	+215,4°	—	227,2	224,5	231,7	+218,5° 2)
3	223,8	223,0	226,2	229,3	+228,1° 1)	222,0	—	226,3	224,4	233,9	222,3
4	223,0	—	225,2	230,7	228,5	225,8	—	—	223,5	234,5	222,9
5	—	—	—	226,3	227,1	—	—	—	222,6	234,0	223,4
6	221,6	220,6	—	—	225,9	228,5	—	—	—	—	222,2
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	227,7	—
8	219,9	—	—	223,9	—	228,7	+218,7° 2)	224,8	—	—	—
10	—	217,7	220,3	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	219,9	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	229,2	223,3	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	228,2	226,4	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	227,9	226,9	—	—	—	—
48	—	—	—	—	—	—	226,4	—	—	—	—
64	—	—	—	—	—	—	225,9	—	—	—	—

1) En ajoutant 2 molécules d'acide perchlorique à une molécule d'alcaloïde, il se forma bien un perchlorate, mais celui-ci ne pouvait être tenu en dissolution à 16° C. dans la quantité d'eau employée.

2) Il me fut impossible de dissoudre la base dans une quantité d'acide dilué moindre que celle qui est indiquée comme minimum dans la colonne.

Il ressort clairement des résultats obtenus, que les deux bases examinées par moi, quant à la variation du p. r. s. sous l'influence des acides, suivent la mêmes lois, que les

quatre alcaloïdes diacides du quinquina qui ont été l'objet de recherches antérieures. On pourra s'en convaincre facilement en jetant un regard sur les tableaux suivants, où j'ai inscrit le p. r. s. des alcaloïdes examinés, comme il se présente dans les solutions des sels basiques et neutres, de même que le maximum du p. r. s. atteint par l'addition d'un certain excès d'acide.

APOCINCHONINE.

NOMS DES ACIDES.	P. R. S. observé dans les solutions des sels basiques.	P. R. S. observé dans les solutions des sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	+ 171,3°	+ 211,4°	+ 211,5°
„ bromhydrique	168,7	213,0	213,1
„ iodhydrique	175,5	—	—
„ azotique	—	210,7	212,7
„ chlorique	166,2	215,4	215,7
„ perchlorique	175,2	213,0	218,0
„ formiqne	—	199,9	216,3
„ acétique	—	(3 mol.) 180,3	205,7
„ sulfurique	164,0	210,7	212,9
„ oxalique	—	192,4	208,1
„ phosphorique	—	—	213,5
„ citrique	—	—	206,1

HYDROCHLORAPOCINCHONINE.

NOMS DES ACIDES.	P. R S. observé dans les solutions des sels basiques.	P. R. S. observé dans les solutions des sels neutres.	Maximum du P. R. S.
Acide chlorhydrique	+ 193,2°	+ 226,8°	+ 226,8°
„ bromhydrique	—	225,2	225,2
„ azotique	194,8	225,3	226,2
„ chlorique	194,9	228,5	230,7
„ perchlorique	—	(3 mol.) 228,1	228,5
„ formique	—	215,4	229,2
„ acétique	—	—	226,9
„ sulfurique	192,5	226,3	227,4
„ oxaliqne	—	($1^1/_2$ mol.) 219,4	224,5
„ phosphorique	—	—	234,5
„ citrique	—	—	223,4

On voit, que les maxima du p. r. s. s'accordent très bien entre eux dans des limites assez restreintes et qu'il en est de même pour les p. r. s. des bases sous la forme de sels basiques; quant aux écarts entre les valeurs observées dans ces derniers il faut prendre en considération que par suite de leur peu de solubilité dans l'eau, ils ne pouvaient être examinés sous les mêmes conditions de concentration.

Enfin je crois avoir prouvé, que l'assertion de Mr. Hesse concernant l'identité du P. R. S. de l'hydrochlorapocinchonine sous la forme de sels basiques et neutres manque absolument de fond.

Delft, 3 Juin 1882.

EXTRAITS.

Sur les formines de glycérine [1].

PAR P. VAN ROMBURGH.

L'auteur décrit dans ce mémoire, (daté Mars 1881 et publié le 28 Mars 1882) outre les faits publiés déjà dans une note qui a parue dans les Compt. rend. de l'Académ. d. Sciences du 21 Nov. 1881, quelques essais pour préparer les formines de glycérine et élucider la structure de sa diformine.

La monochlorhydrine primaire de glycérine (obtenue en chauffant l'épichlorhydrine avec de l'eau) fut chauffée avec du formiate de sodium à 160°; il se dégagea un peu d'oxyde de carbone. La masse ne cédant presque rien à l'éther fut traitée avec de l'alcool absolu qui laissa le sel formé. La solution alcoolique donne par la distillation un peu d'un liquide bouillant entre 50° et 70°, probablement du formiate d'éthyle, et au dessus de 170° il passa, en dégageant de l'oxyde de carbone, un second liquide distillant plus tard au dessous de 100°, probablement de l'alcool allylique. L'auteur suppose que l'alcool a décomposé le formiate de glycérine formé.

La dichlorhydrine diprimaire de glycérine ne réagit pas sur le formiate du sodium à 100° pendant 100 heures. Chauffé à 180° pendant environ 7 heures il se dégagea du gas carbonique mélangé d'un autre gas ayant une odeur

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen. T. XI. p. 8.

allylique et brûlant avec une flamme verte, probablement du chlorure d'allyle. Epuisé avec de l'éther, cette solution ne fournit par la distillation ni de l'alcool allylique ni du formiate d'allyle.

L'épichlorhydrine chauffée avec du formiate de sodium resta intacte tant à 100° qu'à 130° pendant 92 heures. Avec le formiate de potassium elle produisit à 150° un dégagement d'oxyde de carbone. Le résidu fut épuisé par l'éther et cette solution fut distillée; à la fin la température monta à 135° et sous dégagement d'oxyde de carbone il passa un peu d'un liquide ayant l'odeur de l'alcool allylique.

La trichlorhydrine normale ne réagit pas sur le formiate de potassium à 130° pendant 20 heures, pas même en y ajoutant de l'acide formique comme dissolvant.

L'auteur continue ses recherches en partant du produit d'addition de l'acide formique et de l'épichlorhydrine, et de celui du brome et du formiate d'allyle.

Purification de l'acide sulfurique par cristallisation [1].

PAR R. S. TJADEN MODDERMAN.

L'auteur fait cristalliser l'hydrate H_2SO_4. aq. en exposant l'acide convenablement dilué dans des flacons remplis aux deux tiers à une température au dessous de 0° pendant une nuit. Il sépare les cristaux de l'eau mère au moyen d'un appareil centrifuge, construit de manière que l'acide ne soit en contact qu'avec du verre. Une seule cristallisation suffit pour débarrasser l'acide du plomb et de l'arsénie, mais non des oxydes de l'azote. Le poids spécifique de l'acide fut 1,783 à 10°; le point de fusion 8°.

1) Fresenius. Zeitschr. f. anal. chemie **21**. 218.

Mémoire sur les travaux faits dans les laboratoires de la Monnaie de l'état (N°. 5) [1].

PAR Mr. A. D. VAN RIEMSDIJK.

L'auteur fait remarquer que les cornets, que l'on obtient dans les essais d'or, ne peuvent être fondus sans perte dans la coupelle et le fourneau d'essai, ce qu'il attribue à une petite quantité de gaz, contenu dans les pores des cornets. Ce gaz s'échappe par la fusion et est la cause d'un pétillement par suite duquel des particules d'or sont perdues. On peut prévenir cette perte en fondant le cornet entre deux coupelles, dont l'une sert de couvercle à l'autre. L'or massif peut être fondu dans la coupelle ouverte sans perte.

L'auteur cite aussi quelques expériences de Mr. NYST, chimiste de la Monnaie de Bruxelles, qui le premier a appelé, son attention sur ce sujet. Des cornets d'or avaient été chauffés au rouge dans le vide, ce qui ne donna lieu qu'à un développement de gaz de peu d'importance. Ces cornets, pas plus que ceux non-chauffés, ne purent être fondus sans perte dans la coupelle ouverte. On pourrait en conclure que le gaz, contenu dans les pores des cornets, ne s'échappe qu'en petite partie en chauffant ceux-ci dans le vide.

En passant à la coupelle, de l'or contenant du platine avec une quantité convenable de plomb, l'opération réussit à condition que la proportion du platine ne surpasse pas quelques centièmes; si non, le bouton obtenu contient du plomb.

L'argent platinifère peut être coupellé, quand le titre du platine dans l'alliage (Ag + Pt) n'excède 150 millièmes. L'essai ne fait pas régulièrement l'éclair, tandis que les boutons ont une structure cristalline. Dans ces expériences on a ajouté un peu de cuivre aux métaux, et la température à été élevée en général jusqu'au point de fusion de l'or. Par

---

1) Mededeelingen uit de Laboratoria van 's Rijks Munt N°. 5 1882.

contre les essais font l'éclair avec intensité et régulièrement, quand l'alliage contient en outre de l'or. Par exemple, quand on fait passer à la coupelle un mélange de

0,225 grm Au
0,025 „ Pt
0,600 „ Ag
0,025 „ Cu

avec 3 grammes de plomb, l'opération réussit parfaitement et le bouton fait l'éclair avant de se solidifier.

L'auteur confirma en outre le fait déjà connu de la conpellation pouvant être employée pour l'essai de l'or contenant platine jusqu'à 100 mill. Dans ces essais on opère la séparation au moyen de l'acide azotique, qui dissout avec l'argent un peu de platine. Si l'alliage contient plus que des traces de platine, l'or retient ce métal en partie. En répétant la coupellation etc., on peut cependant trouver le titre de l'or d'un pareil alliage. Plusieurs chimistes ont cru constater que l'acide azotique est coloré en jaune paille par l'azotate de platine, et que cette coloration devient plus intense à mesure que la solution contient une plus grande quantité de ce métal. Ceci est une erreur; quand l'or platinifère est absolument libre de palladium, l'acide azotique reste incolore, ou du moins n'a pas d'autre couleur que dans les essais d'or libre de platine.

Quand l'alliage est binaire et ne contient que de l'argent et du platine, l'on obtient des solutions colorées en brun, contenant du platine. L'auteur n'a cependant jamais pu atteindre la dissolution complète de ce métal en employant un acide à 22° de Baumé. L'acide azotique à 32° au contraire dissout complètement le platine à condition que son titre ne dépasse 15 millièmes. Ces résultats ne sont pas d'accord avec ceux de M. Debray (Dict. de Chimie de M. Wurtz (2) 1 p. 723) et de M. Perry (Chem. News 39 p. 89). Suivant ces auteurs la dissolution du platine dans l'acide azotique est complète, lorsqu'il y a dans l'alliage une quantité d'argent décuple à celle du platine.

En passant à la coupelle de l'or contenant du palladium avec une quantité convenable de plomb, l'essai conserve une partie de ce dernier métal, quand le titre du palladium excède 20 à 25 millièmes. En y ajoutant de l'argent l'alliage peut être coupellé sans donner de surcharge et en faisant l'éclair.

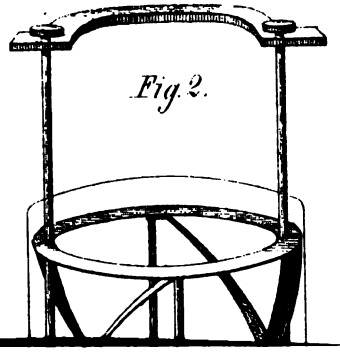
L'auteur a aussi fait quelques expériences avec de l'argent contenant du palladium; il en conclut que les essais d'argent contenant moins de 100 à 150 millièmes de palladium ne donnent pas lieu à une surcharge sensible.

Il est impossible de déterminer par la coupellation le titre de l'or dans un alliage contenant plus que des traces de rhodium. Les cornets de ces essais contiennent toujours la plus grande partie de ce dernier métal, dont une fraction cependant est enlevée par la coupellation et le traitement avec l'acide azotique.

L'iridium et l'osmiure d'iridium ne sont pas alliables à l'or, même aux températures les plus élevées, du moins d'après l'opinion de M. Matthey de Londres et de M. Rommelaere de Bruxelles, coopérateur connu de M. Stas.

L'or et le ruthénium ne paraissent s'allier non plus. Quand on passe à la coupelle de l'or avec du ruthénium et du plomb à une température élevée, le ruthénium se détache de l'or en s'alliant avec du plomb et de l'oxygène. Il forme une masse gris-foncé, le plus souvent en bas à côté du bouton. Dans les expériences de l'auteur le titre du ruthénium variait de 11,4 à 21,6 millièmes.

De même en passant à la coupelle de l'or contenant du ruthénium avec du plomb et en y ajoutant de l'argent et du cuivre, le ruthénium apparaît à la surface du bouton. En général cependant celui-ci garde une trace de ce métal.



WEEKS & W. H. SAYLE LTD.

En passant à la coupelle de l'or contenant du palladium avec une quantité convenable de plomb, l'essai conserve une partie de ce dernier métal, quand le titre du palladium excède 20 à 25 millièmes. En y ajoutant de l'argent l'alliage peut être coupellé sans donner de surcharge et en faisant l'éclair.

L'auteur a aussi fait quelques expériences avec de l'argent contenant du palladium; il en conclut que les essais d'argent contenant [illegible]

ERRATA.

La planche ci-jointe est prise de la thése pour le doctorat-es Sciences soutenue par Mr. Raabe; on a oublié cependant d'enlever la figure 4, représentant un appareil, employé dans la détermination de la constante AzH_3, Aq, dont il n'est pas question dans ce mémoire.

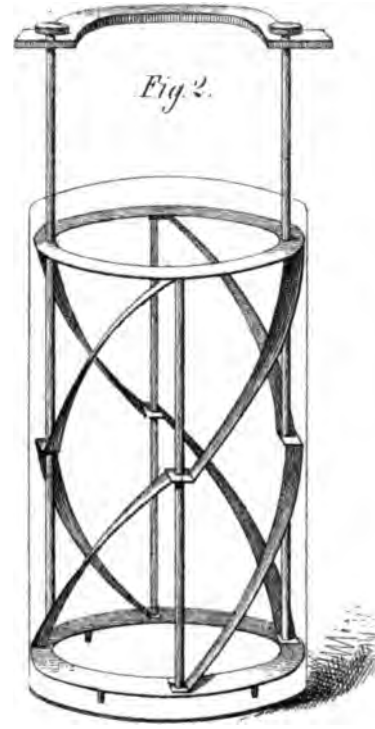


Fig. 2.

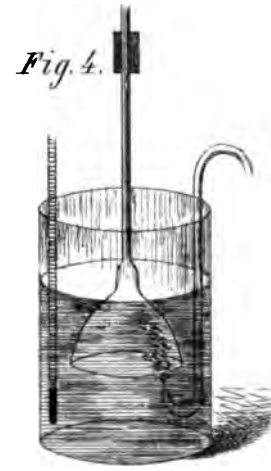


Fig. 4.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Etudes sur les propriétés de l'acide cyanique normal.

PAR E. MULDER.

Troisième partie [1].

Dans la deuxième partie de ce compte rendu, il a été donné un exposé des expériences relatives à la réaction du bromure de cyanogène et de l'éthylate de sodium en évitant autant que possible la présence de l'eau; celui-ci a pour but de faire connaître l'influence de l'eau sur cette réaction. Le produit brut préparé par l'alcool A ne diffère pas de celui préparé par l'alcool B. Dans les préparations suivantes le point de départ fut l'alcool A additionné d'une autre quantité d'eau. En admettant que l'éthylate de sodium se décompose par l'eau de la manière suivante:

$$C_2H_5O . Na + H_2O = C_2H_5 . OH + NaOH.$$

23 parties de sodium demanderaient 18 parties d'eau pour décomposer $C_2H_5O . Na$ en $C_2H_5 . OH$ et NaOH. Par conséquent 3.8 gr. de sodium (quantité prise d'ordinaire pour chaque expérience) demanderaient 2.9 gr. d'eau. On a supposé ici l'alcool A absolu, mais sa richesse est d'environ

1) Voir pour la première partie (abrégée: B I), Verslagen en Mededeelingen der K. Ak. v. Wetensch., 2de Reeks, Deel XVI, p. 286 (1880); pour la seconde (abrégée: B II) l. c. Deel XVII, p. 162 (1881) et Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, T. I. p. 62; pour la troisième (abrégée: B. III) l. c. Deel XVIII, p. 137 (1882).

99.5 % et 58 gr. d'alcool A (employés sur 3.8 gr. de sodium) contiennent donc 0.29 gr. d'eau, quantité suffisante pour décomposer $^1/_{10}$ partie de l'éthylate de sodium.

Pour la première expérience 1.4 gr. d'eau furent ajoutés à la solution de 3.8 gr. de sodium dans le mélange de 5,8 gr. d'alcool et 116 gr. d'éther, et enfin du bromure de cyanogène (en solution éthérique). Pour le reste on a operé comme d'ordinaire. Après filtration et distillation de l'éther au bain-marie il restait un produit liquide qui ne différait pas sensiblement de celui qu'on obtient de la manière ordinaire. Toutefois il faut remarquer que l'eau ajoutée à la solution du sodium (dans le mélange d'éther et d'alcool) précipitait un corps liquide, qui était sans doute de l'éthylate de sodium, ou de l'hydroxyde de sodium, combiné à l'eau.

Pour cette raison l'expérience a été un peu modifiée. D'abord l'eau fut ajoutée à l'alcool, ensuite l'éther et finalement on ajouta le sodium ; le résultat parut être le même. La dernière expérience fut répétée avec $2 \times 1.45 = 2.9$ gr. d'eau (sur 3.8 gr. de sodium), quantité suffisante pour décomposer tout l'éthylate de sodium. De nouveau on obtint pour produit final un liquide d'apparence ordinaire. Il faut que nous fassions remarquer, en passant, que le produit en question a été conservé pendant une demie année dans un petit tube fermé, dans l'exsiccateur. Après la précipitation par l'eau il se formait assez vite une masse cristalline. Le liquide (de l'eau et ce qui y était dissous) fut décanté ; la masse solide fut abandonnée au repos pendant un certain temps après y avoir de nouveau ajouté une certaine quantité d'eau, après quoi les cristaux furent séchés entre du papier buvard. Ils furent redissous dans l'alcool, et après un repos dans l'exsiccateur, on obtint de beaux cristaux de cyanurate normal d'éthyle.

Tout ce qui précède a été communiqué parce que cela paraît faire exception à la règle, en ce que le produit brut obtenu de la manière citée ci-dessus, ainsi que de la manière ordinaire, donne lieu à un corps liquide après l'addition de l'eau, et exige plusieurs semaines avant d'être solidifié

convenablement. Etant additionnée d'eau il faut environ le même temps pour la solidification, tandis qu'une température basse est très-propre à la formation du cyanurate normal d'éthyle. Mais revenons au point cardinal. Malgré la présence d'une quantité d'eau suffisante pour décomposer tout l'éthylate de sodium: C_2H_5ONa en $C_2H_5 . OH$ et NaOH, la réaction parut se faire comme s'il n'y avait pas d'eau du tout. On sait déjà, comme on s'en souviendra, que NaOH (ou KOH) en solution alcoolique donne quelquefois lieu à des réactions analogues à celles du C_2H_5ONa (ou $C_2H_5 . OK$). Comme la naissance de $AzC . OC_2H_5$ et le dérivé $3 (AzC . OC_2H_5)$ ne saurait se faire qu'à l'aide de $C_2H_5 . ONa$, on est porté à croire que la décomposition suivante ne se fait pas dans les conditions citées ci-dessus

$$C_2H_5 . ONa + H_2O = C_2H_5 . OH + NaOH$$

ou bien: le $C_2H_5 . ONa$ peut exister en présence de beaucoup d'eau. Il est encore très-remarquable que la préparation ordinaire et l'addition d'une petite quantité d'eau fait naître relativement peu d'uréthane, quoique les conditions y soient favorables

1. $C_2H_5 . ONa + H_2O = C_2H_5 . OH + NaOH$
2. $NaOH + BrCAz = AzC . OH + BrNa$
3. $AzC . OH = OC . AzH$
4. $OC . AzH + C_2H_5 . OH = Az H_2 . CO . CC_2H_5$.

On n'a pas constaté jusqu'à présent si NaOH donne un résultat analogue [1]), quoiqu'on ait bien étendu les expériences antérieures, et ajouté des quantités d'eau de $2.9 \times 2 = 5.8$, $2.9 \times 3 = 8.7$ et même de $2.9 \times 4 = 11.6$ gr. en opérant toujours sur 3.8 gr. de sodium. Mais comme il serait possible que l'éther donnât lieu à la naissance d'une combinaison sodique liquide, (même celui servant à dissoudre le bromure de cyanogène), et que ce cas se présentât en effet après addition de la quantité ordinaire d'éther à la solution alcoolique du

---

1) Un essai a été fait (voir 1re Partie p. 5) avec KOH, mais dans des conditions différentes.

sodium, le suivant essai à été fait efficacement. 116 gr. d'alcool A furent ajoutés à 30 gr. d'eau; 40 gr. de ce mélange servirent pour dissoudre 3.8 gr. de sodium auquel on ajouta 19 gr. de bromure de cyanogène, dissous dans 30 gr. d'alcool, en le faisant couler lentement d'une burette, tout en refroidissant le mélange. Ce n'est qu'après avoir opéré ce mélange que 18.6 gr. d'éther furent ajoutés; ceci fait le tout fut filtré, et l'alcool et l'éther chassés autant que possible au bain-marie. Le produit obtenu était encore liquide, mais coloré. Après un rinçage à l'eau un corps liquide se sépara, qui après un repos donna du cyanurate normal d'éthyle. Dans cette expérience la quantité d'eau était de $5\,H_2O$ sur $C_2H_5 . ONa$. Quoique la formation de matières colorantes annonce des réactions secondaires, autres que celles qui se produisent en l'absence de l'eau, la production de cyanurate normal d'éthyle n'est pas sans intérêt. Considérant que $C_2H_5 . O\,Na$ se combine solidement à $x\,(C_2H_6O)$ il ne serait pas étrange si en présence de l'eau l'existence de $C_2H_5 . ONa$ était possible.

Je n'ai pas l'intention de continuer sur ce sujet car tout ce qui a été dit suffit à démontrer que la présence de l'eau n'influe pas notablement sur la réaction entre le bromure de cyanogène et l'éthylate de sodium. Du reste je crois qu'il importe peu que l'on prenne de l'alcool à 99.5 % ou de l'alcool vraiment absolu. Pourtant j'ai fait usage du dernier pour des essais ultérieurs.

Avant de revenir au but principal de nos recherches, à savoir celui de constater s'il se forme du $AzC . O_2C_2H_5$ oui ou non, par l'action du bromure de cyanogène sur l'éthylate de sodium, il sera nécessaire de traiter quelques propriétés du cyanurate normal d'éthyle. La naissance de ce corps est intimement liée au problème principal, et des réactions propres au produit de polymérisation contribueraient à la solution du problème. On a été assez heureux d'en découvrir quelques propriétés saillantes. En voici une qui est très-propre à découvrir une quantité relativement petite, de cyanurate normal d'éthyle. Quand on abandonne à eux-mêmes des cristaux de cyanurate

d'éthyle et de l'eau, à la température ordinaire, il y a dissolution; environ 0.7 gr. de ce corps sont solubles dans 100 cc. d'eau à la température ordinaire en l'agitant souvent. Cette solution possède la propriété remarquable, qu'étant chauffée presque jusqu'au point de fusion (29° C.) du cyanurate normal d'éthyle, de se troubler vivement [1]). Le même phénomène ne se présente pas ou plus faiblement avec une solution non saturée. En refroidissant, le liquide redevient clair, tandis qu'en le chauffant de nouveau, il se trouble. On pourrait répéter ceci pour ainsi dire jusqu'à l'infini. Nous écarterons provisoirement la question s'il s'agit ici d'une fusion en dissolution. En chauffant dans un tube du cyanurate normal d'éthyle avec de l'eau sur la flamme, la solution se trouble d'abord, et redevient limpide après. Dans ces conditions la solution fait voir les mêmes propriétés que celle préparée à la température ordinaire, en admettant que la quantité du cyanurate d'éthyle soit suffisante; dans un tube à essai la solution se trouble déjà par la chaleur de la main. Il est évident que cette propriété du cyanurate normal d'éthyle peut servir à découvrir ce corps. Et quand on veut constater dans un produit quelconque de la préparation, la présence du cyanurate normal d'éthyle, on peut après un lavage à l'eau, le laisser en contact avec celle-ci. Mieux vaut encore l'agiter avec l'eau et le filtrer après. Pour accélérer la marche on peut le chauffer d'avance, jusqu' au point de fusion, du moins quand le corps est à l'état solide. Nous aurons l'occasion de revenir à l'application, mais avant tout nous voulons faire connaître une propriété remarquable du cyanurate normal d'éthyle, à savoir celle de se combiner directement au brome. Une solution de cyanurate d'éthyle suffisamment saturée, donne avec de l'eau de brome une combinaison jaune cristalline, qui se dépose souvent immédiatement en aiguilles fines; il arrive aussi que le dépôt paraît amorphe, pour prendre après la texture

---

1) Voir B. II. 167.

cristalline. Vu la faible solubilité du cyanurate normal d'éthyle ceci peut être considéré comme une réaction très-sensible. Après avoir séparé la masse cristalline par filtration on l'a mise sous une cloche en verre entre du papier buvard, peu après du brome commençait à se dégager; enfermée dans l'exsiccateur, avec de la chaux, elle laisse une matière qui (comme le cyanurate normal d'éthyle) fond facilement par la chaleur de la main, et qui en contact avec de l'eau donne après filtration une solution, se conduisant comme celle du cyanurate normal d'éthyle, aussi bien quand on la chauffe, qu'envers l'eau de brome.

Il arrive quelquefois que la matière conserve sa teinte jaunâtre pendant quelque temps, mais ceci est passager. Quand on la chauffe à l'état sec (aussi en dissolution) il se dégage une grande quantité de brome; ceci se présente déjà à la température ordinaire, de sorte qu'une analyse du corps a été impossible. On est donc porté à croire qu'on a à faire à un produit d'addition d'une composition très peu stable. Un dégagement d'acide bromhydrique n'a pas été constaté. Suspendu dans l'eau avec de l'azotate d'argent, il se forme du bromure d'argent. Le cyanurate normal d'éthyle traité par le brome en excès fait naître également un produit d'addition. Quand on agite dans un tube du cyanurate normal d'éthyle et du brome, qu'on le filtre par de la laine de verre et qu'on enferme après le liquide filtré dans l'exsiccateur avec de l'acide sulfurique chargé de brome, il se forme une combinaison rouge-orange, qui dégage du brome lorsqu'elle est placée dans un exsiccateur avec de la chaux.

Premier Essai. 0,5825 gr. de cyanurate normal d'éthyle furent traités par 12 gr. de brome dans une petite capsule couverte d'une plaque en verre; le tout fut enfermé pendant une journée dans un exsiccateur; puis on mit de l'acide sulfurique chargé de brome dans l'exsiccateur, et on enleva la plaque de la capsule. Aussitôt que la masse présenta l'aspeet d'un corps solide on la pesa. Après une augmentation de poids, inférieure à 69°/o du poids de la combinaison, de cyanurate normal d'éthyle

et de brome, on mit de la chaux vive dans l'exsiccateur.

Deuxième Essai. On a opéré sur 0,343 gr. de matière. Pour le reste la méthode du premier essai a été suivie. Il n'y a que la capsule qui fut remplacée par un petit tube qu'on pouvait boucher à l'éméri, pour les pesées.

Troisième Essai. Fait comme les autres à l'exception de la température environnante qui était de 14° C., tandis qu'elle a atteint 8° C, dans les expériences antérieures. A la première pesée la masse n'était pas entièrement solide.

A. donne l'augmentation en poids.
B. „ la richesse en brome °/₀.
C. „ les différences de richesse en brome °/₀.

Essai N°. 1.

	A.	B.	C.
	1,5275	72,4	1.5
Après une journée	1,4235	70,9	0,5
„ „ „	1,3915	70,4	0,4
„ „ „	1,3595	70,0	0,4
„ „ „	1.3375	69,6	0,2
„ „ „	1,3225	69,4	0.2
„ „ „	1,3075	69,2	
„ „ „	1,2950	68,9	
„ six jours	1,0425	64,1	
„ seize jours	0,7925	57,6	
„ „ „	0,6885	54,1	
„ 14 „	0,6265	51,8	
„ „ „	0,5325	47,7	

Essai N°. 2.

	A.	B.	C.
	0,85	71,2	0.6
Après une journée	0,8245	70,6	0.3
„ „ „	0,815	70,3	0,2
„ „ „	0,806	70,1	0,2
„ „ „	0,7995	69,9	0,2
„ „ „	0,792	69,7	0,1
„ „ „	0.788	69,6	0,1
„ „ „	0,783	69,5	0,1
„ „ „	0,778	69,4	0,2
„ „ „	0,771	69,2	
„ „ „	0,765	69,0	
„ 18 jours	0,475	58,0	
„ 14 „	0,3735	52,1	
„ „ „	0,305	47,0	

Essai N°. 3.

	A.	B.	C.
	1,4239	74,7	7,8
Après 1 journée	0,9714	66,9	
„ 14 jours	0,5514	53,4	
„ „ „	0,4724	49,5	

Le grand excès de brome s'évaporait environ en quatre jours. L'influence de la température sur la vitesse de la dissociation est évidente [1]).

On n'a pas encore établi quelles sont les formules A ou B qui conviennent à l'acide cyanurique normal, et à l'acide isocyanurique. Il n'y a pas longtemps que Beilstein [2]) a appelé l'attention sur ce point.

A.

```
      Az = C — OH
      |    |
HO — C     Az
      ||   ||
      Az — C — OH
```

B.

```
HAz — CO
|     |
OC    Az H
|     |
HAz — CO.
```

Ceci se rapporte aussi à une masse de combinaisons chimiques, telles que la mélamine [3]), l'amméline [4]) etc. ainsi qu'à plusieurs produits de substitution (la triméthylmelamine etc.). La propriété susdite du cyanurate normal d'éthyle rend très-vraisemblable qu'il faille lui donner la formule A, tandis que B représente l'acide isocyanurique. Quand on considère la combinaison du cyanurate normal d'éthyle au brome comme n'étant pas moléculaire, mais comme un produit d'addition, avec 6 Br. (équivalant à 69, 2°/₀ de brome) la formule qu'il faut lui donner est:

```
          Br Az — CBr — OC₂H₅
                |     |
C₂H₅O — Br C        Az Br
                |     |
          Br Az     CBr — OC₂H₅.
```

1) Voir: plus tard B IV.

2) Handbuch d. Org. Chem. p. 693.

3) Beilstein l. c. S. 714.

4) Beilstein l. c. S. 716.

Il paraît superflu de rappeler la grande ressemblance avec la benzine, qui pourrait se combiner également par addition à 6 Br., c'est-à-dire sous l'influence d'un peu d'énergie, soit sous la forme de lumière, soit sous celle de chaleur. Continuant mes recherches j'ai reconnu, que l'isocyanurate d'éthyle (préparé par transformation du cyanurate normal) ne possède pas la propriété de fournir un produit d'addition avec le brome, aussi peu que le produit de polymérisation qui se forme en abandonnant au repos l'isocyanate de méthyle ($OC.\,Az\,CH_3$) qu'il ne faut pas confondre avec l'isocyanurate de méthyle. L'acide isocyanurique (dit: acide cyanurique ordinaire) ne se combine pas non plus au brome. L'un et l'autre s'accordent avec l'affinité entre le brome et le cyanurate normal (d'éthyle) et celle-ci avec la formule de structure qu'il faut lui donner d'après la synthèse, qui exige la formule $Az \equiv C - OC_2H_5$ pour le cyanate normal d'éthyle, dont se dérive le cyanurate normal d'éthyle.

Evidemment il y a ici tendance à une combinaison plus simple, comme la liaison double incline toujours à se transformer en liaison simple. C'est ainsi que l'isocyanate de méthyle $OC = Az\,CH_3$ se transforme facilement en isocyanurate de méthyle (voir: acide isocyanurique) et que le cyanurate normal d'éthyle peut se transformer en isocyanurate d'éthyle.

Le brome présente donc un réactif propre à distinguer les acides cyanuriques sus dits, à savoir l'acide isocyanurique et l'acide cyanurique normal et leurs dérivés directs.

Je désirais savoir si un produit secondaire obtenu en petite quantité, était un dérivé de l'acide cyanurique normal. Je fis agir le brome sur la solution aqueuse, un dépôt se forma qui annonçait la présence d'un tel dérivé, ce qui était d'accord avec d'autres faits, (voir plus tard).

Veut on savoir si la mélamine ordinaire est l'isomélamine (tricarbodiïmide) ou la mélamine normale (triamidocyanure ou bien triamide d'acide cyanurique normal) on n'a qu'à

faire agir le brome; sans aucun doute c'est l'isomélamine. Je regrette beaucoup ne plus posséder de la mélamine (préparé du mélamme) et je me borne par conséquent à rappeler la différence en structure.

Isomélamine.

$$\begin{array}{ccccc} & H\,Az & - & C & = Az\,H \\ & | & & | & \\ HAz = & C & & Az\,H & \\ & | & & | & \\ & H\,Az & - & C & = AzH \end{array}$$

Mélamine normale.

$$\begin{array}{ccccc} & Az & = & C & - Az\,H_2 \\ & | & & | & \\ H_2\,Az - & C & & Az & \\ & \| & & \| & \\ & Az & - & C & - Az\,H_2. \end{array}$$

Quoiqu'on ne puisse pas conclure d'un acide cyanurique à un acide dicyanique, nous nous risquons pourtant à énoncer que l'acide dicyanique normal (inconnu) pourra ce combiner au brome, tandis que ceci ne sera pas le cas avec l'acide isodicyanique normal (inconnu).

Acide dicyanique normal.

$$\begin{array}{ccccc} & Az & - & C & - OH \\ & \| & & \| & \\ HO - & C & - & Az & \end{array}$$

Acide isodicyanique

$$\begin{array}{ccc} OC & - & AzH \\ | & & | \\ HAz & - & CO \end{array}$$

Pour savoir si le corps dit dicyanodiamide est le dicyanodiamide normal (mieux dit diamide d'acide dicyanique normal) ou l'isodicyanodiamide (nom mal choisi, mieux vaut: dicarbodiïmide) je fis agir le brome sur la solution aqueuse. Une addition n'eut pas lieu, et ceci plaide en faveur de la formule de l'isodicyanodiamide (dicarbodiïmide), que j'ai donnée à ce corps il y a déjà plusieurs années [1]).

Dicyanodiamide normal.

$$\begin{array}{ccccc} & Az & - & C & - Az\,H_2 \\ & \| & & \| & \\ H_2Az - & C & - & Az & \end{array}$$

Isodicyanodiamide.

$$\begin{array}{ccccc} AzH & = & C & - & AzH \\ & & | & & | \\ & & HAz & - & C = AzH \end{array}$$

De l'acide isodicyanique on connaîtrait peut-être [2]).

$$\begin{array}{ccc} OC & - & AzC_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5Az & - & CO \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{ccc} OC & - & AzH \\ | & & | \\ HAz & - & C = AzH. \end{array}$$

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 6. 657. et NENCKI ibid. 9. 248, 2064.

2) Voir BEILSTEIN. l. c. 714, 910.

Quoique les propriétés de l'acide cyanurique ne définissent pas celles de l'acide cyanique, il est pourtant très-probable que l'acide cyanique normal pourra se combiner au brome par addition, ce qui n'est plus le cas pour l'acide isocyanique.

Acide cyanique normal.	Acide isocyanique.
$Az \equiv C - OH$	$OC = AzH.$

Il en sera de même pour les éthers composés et autres dérivés, ainsi que pour la cyanamide qui ne possède pas la propriété de se combiner par addition au brome et qu'il faut considérer comme un dérivé de l'acide isocyanique.

Cyanamide normal.	Isocyanamide (Carbodiïmide).
$Az \equiv C - AzH_2$	$HAz = C = AzH.$

Une simple réaction dans un tube d'essai peut donc décider avec plus ou moins de vraisemblance de la structure de beaucoup de combinaisons. En ajoutant une solution d'iode dans de l'eau à une solution aqueuse de cyanurate normal d'éthyle aucun produit d'addition ne paraît se former; ni en faisant passer un courant de gaz cyanogène par le liquide. Si dans le dernier cas on ajoute de l'eau de brome, il se forme du bromure de cyanogène, mais il n'y a aucun dépôt; le bromure de cyanogène en solution aqueuse, ajouté au cyanurate normal d'éthyle ne fournit aucun produit d'addition. En faisant passer du chlore par une solution aqueuse de cyanurate normal d'éthyle, le chlore ne paraît pas être absorbé. Aussitôt après l'addition d'eau de brome des aiguilles apparaissent. En mettant la solution après le passage du chlore dans l'exsiccateur, il se forme un dépôt cristallin, qui se comporte autrement que celui produit par le cyanurate normal d'éthyle, ce qui sera examiné plus tard.

Jusqu'à présent le but à atteindre était de trouver des réactions propres à découvrir la présence du cyanurate normal d'éthyle, pouvant servir en même temps à un dosage quantitatif de ce corps dans le composé de Cloëz.

Jusqu'à ce moment on ignorait si des éthers composés cyanuriques normaux pouvaient exister à l'état gazeux. Les expériences de HOFFMANN ont démontré que ceci n'est probablement pas le cas à la pression ordinaire, mais qu'il y a transformation en éthers composés isocyanuriques. Comme première expérience le cyanurate normal d'éthyle fut chauffé au bain de sable, la température s'élevant graduellement jusqu'à environ 250°; cette température fut maintenue pendant un temps relativement long. Rien ne distilla; il n'y avait qu'un corps liquide qui s'était déposé dans la partie supérieure du ballon. Après le refroidissement la plus grande partie du contenu se solidifia, tandis que la masse était légèrement colorée; la solidification s'était faite à une température au dessus de 29°. Après un lavage à l'eau bouillante, des cristaux prismatiques se déposèrent, ayant un point de fusion de 95°. C'était sans doute la transformation en isocyanurate d'éthyle qui avait eu lieu. Comme seconde expérience le cyanurate normal d'éthyle fut chauffé au bain d'huile à différentes températures, telles que 150°, 200°, 210°—220°, et finalement à 255°, mais cette dernière ne fut pas maintenue. Le cyanurate normal d'éthyle se trouvait dans un petit tube en verre, comme ceux dont on se sert pour déterminer les points de fusion. Le chauffage à 255° fit subir à la matière un changement, qui s'annonçait parce que le contenu ne se solidifiait pas, même pas après quelques jours, tandis que pour les autres températures la solidification se produisait après un jour de repos; à ceci il faut ajouter que le cyanurate normal d'éthyle chauffé au point de fusion, exige environ une demi-journée pour se solidifier. Ces expériences démontrent d'une manière assez vraisemblable que la transformation en isocyanurate d'éthyle, est accompagnée de la formation de produits secondaires. Chauffé dans un vide partiel, à une pression de 40—50^{mm}. le cyanurate d'éthyle distillait facilement à 235°. Il s'en suit que ce corps peut exister à l'état gazeux à une température relativement élevée. On tâchera plus tard de déterminer le

poids spécifique à l'état gazeux qui doit s'accorder avec celui de l'isocyanurate d'éthyle.

Nous voulons appeler en passant l'attention à des séries d'isomères encore inconnues, mais dont l'existence est admissible. On peut se figurer que dans certaines circonstances les chaînes sont agglomérées. La paroi de cellulose de la cellule est peut-être construite de chaînes ouvertes de cellulose, agglomérées l'une à l'autre. Il est probable que les corps albuminoïdes se composent de chaînes ouvertes pour la majeure, fermées pour la plus petite partie, (chaînes de la série aromatique), agglomérées selon des lois déterminées; mais la combinaison pourrait être plus chimique ici. $Az \equiv C - OC_2H_5$ se polymérisant à une chaîne de six chaînons, pourrait donner lieu à la formation de deux chaînes pareilles qui s'agglomèrent; une sorte d'isomérie qu'on pourrait nommer „cyclo-isomérie". Admettant que les atomes qui forment les chaînons, soient ajoutés l'un à l'autre dans un cercle, la possibilité d'existence d'une telle isomérie de chaînes, n'ayant pas moins de six chaînons (benzine, acide cyanurique etc.) devient très-invraisemblable, vu le manque d'espace dans l'anneau. La composition et le poids spécifique à l'état gazeux, sont des moyens propres à mieux apprécier cette situation, sur laquelle nous n'avons voulu appeler l'attention qu'en passant. Retournons au cyanurate normal d'éthyle.

Par rapport à ce qui a été dit de la cristallisation du cyanurate normal d'éthyle, en dissolution alcoolo-aqueuse, il nous reste à faire observer qu'il arrive quelquefois (il faut que la température ne soit ni trop élevée, ni trop basse, 10° environ) que l'on obtienne des prismes bien formés, qui conservent leur éclat. Lorsqu'on fait cristalliser une solution aqueuse de cyanurate normal d'éthyle à basse température, des cristaux bien formés se déposent, mais ils sont bientôt effleuris [1]) et renferment de l'eau de cristallisation. Cette cristallisation se fait le plus facilement à 0°, dans un

---

1) B. II. 167.

repos absolu; ils se forment alors de longues aiguilles fines. Une petite quantité de ces aiguilles furent séchées sur le papier buvard, qu'on changea de temps en temps, jusqu'au moment où toute l'humidité parut absorbée. Une quantité de 1.1613 gr. de matière, perdit dans l'exsiccateur 0,571 gr., équivalant à 49,1°/₀ d'eau.

$$3\,(AzC.\ OC_2H_5) + 12\,H_2O \text{ demande } 50{,}3\%\ \text{d'eau.}$$

Il faut que nons fassions remarquer cependant qu'un effleurissement n'était pas totalement exclu, quoique la température de la chambre ne fût pas supérieure à 6°, et qu'on fût obligé de se dépêcher par conséquent pour obtenir les cristaux exempts d'humidité (voyez plus tard). Cet essai sera répété pendant un hiver rigoureux. Nous voulons faire observer en passant que si l'on prend la liaison dite double comme liaison simple et que Az est considéré comme Ǎz, la molécule de cyanurate d'éthyle n'a pas moins de 12 affinités libres.

Il est remarquable qu'à une basse température, 50 gr. d'une solution saturée de cyanurate normal d'éthyle, contenant environ 0,35—0,40 gr. de matière, cristallisait pour la majeure partie, de sorte que seulement 0,08 gr. restaient en dissolution (dosé par l'évaporation sous l'exsiccateur).

Nous avons déjà fait remarquer [1]) la relation qui existe entre l'acide cyanurique normal, p. e. à l'état d'éther éthylique, et la benzine, la pyridine, l'acide barbiturique etc. De même la relation entre les formations de la benzine par l'acétylène, et de l'acide cyanurique normal par l'acide cyanique normal, dont on prendra l'éther éthylique, est intéressante. Partant de ce que la benzine et l'acide cyanurique normal peuvent être réduits à des chaînes formées à 6 chaînons, avec liaison simple et doubles alternatifs, on peut se figurer que ces synthèses se produisent dans trois phases consécutives.

---

1) B. II. 170.

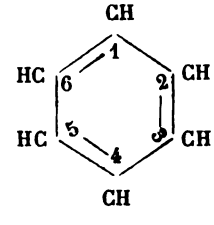
Acétylène $\begin{matrix} CH \equiv CH \\ CH \equiv CH \\ CH \equiv CH \end{matrix}$ cyanur. norm. d'éth. $\begin{matrix} Az \equiv C - OC_2H_5 \\ Az \equiv C - OC_2H_5 \\ Az \equiv C - OC_2H_5 \end{matrix}$

I. $$\begin{matrix} - CH = CH - CH = CH - \\ CH \equiv CH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} OC_2H_5 \\ | \\ - Az = C - Az = C - OC_2H_5 \\ Az \equiv C - OC_2H_5 \end{matrix}$$

II. $$\begin{matrix} CH - CH \\ \| \quad \| \\ CH \quad CH - \\ | \\ CH = CH - \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Az = C - OC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_2H_5O - C \quad Az \\ | \quad\quad \| \\ Az \quad C - OC_2H_5 \\ | \quad\quad | \end{matrix}$$

III. $$\begin{matrix} CH - CH \\ \| \quad \| \\ CH \quad CH \\ | \quad\quad | \\ CH = CH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Az = C - OC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_2HO_5 - C \quad Az \\ \| \quad\quad \| \\ Az - C - OC_2H_5 \end{matrix}$$

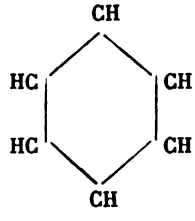
Quelques chimistes trouvent la formule de la benzine présenté comme un hexagone, sujette à discussion, surtout à cause de la liaison double et simple qui donnerait lieu, en déplaçant les atomes d'hydrogène 1,2, à un corps isomère à celui fourni par un changement de place des atomes 1,6. En outre la benzine ne se combine pas facilement au brome, ni au chlore, et ce qui est pire nullement à l'acide chlorhydrique ni à ses analogues, ainsi qu'à l'hydrogène. En premier lieu, il faut bien remarquer qu'un hexagone est choisi arbitrairement à moins qu'on n'admette que les centres de gravité des atomes de carbone soient unis par des lignes et que les atomes soient suffisamment unis dans un anneau. Quant à l'hypothèse de la liaison double, n'oublions pas que la liaison par affinités en général est fort peu connue. Il y a plus d'intérêt à remarquer que tous les atomes de car-



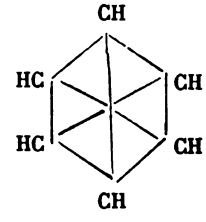
. . . (A)

bone dans cette formule de la benzine, sont saturés de la même façon, à savoir chacun par deux affinités d'un atome contigu, et une affinité d'un autre atome de carbone, et en outre par un atome d'hydrogène. L'anneau est donc en équilibre stable; mais le point cardinal c'est que chaque atome de carbone pourra être considéré comme étant dans la même situation, et c'est justement celle-ci qui décide. D'après cette considération 1,2 serait = 1.6.

On a proposé d'accepter des affinités libres, ainsi que la saturation par liaison simple.

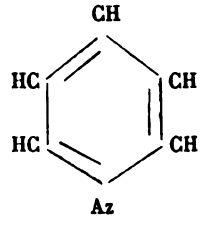


. . (B)

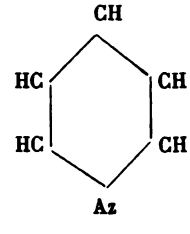


. . (C)

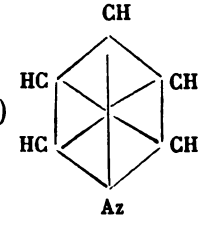
Nous ne déciderons pas en quelle mesure telle ou telle propiété physique ou chimique autoriserait d'admettre la formule A, B ou C. La propriété de la benzine de se combiner au chlore et au brome plaide pour les formules A et B; la circonstance qu'il faut un peu d'énergie pour cette réaction ne saurait être une preuve en faveur de la formule C. Ceci devient très-clair quand on considère la benzine comme un chaînon d'une grande chaîne, à laquelle appartiennent la pyridine, l'acide cyanurique, l'acide barbiturique, etc.; des chaînes à six chaînons se composant de carbone ou de carbone et d'azote. Prenons par exemple la pyridine, on n'a qu'à remplacer dans les formules citées plus haut CH par Az



. (A)



. (B)



. (C)

pour remarquer tout de suite qu'il reste encore 2 affinités

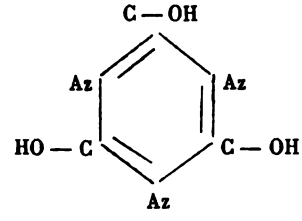
libres dans la formule A, ce qui n'a aucun inconvénient; ceci serait aussi le cas dans C, mais dans B c'est Az qui aurait 3 affinités libres et c'est la question si Az se contenterait de cela. On dira que Az n'est pas la même chose que C, mais comme il a été dit plus haut[1]), on doit considérer Az comme capable de remplacer CH (comparez en même temps: naphtaline et quinoléine). En admettant des affinités libres où cela n'est pas nécessaire (ceci est par exemple bien nécessaire dans la formule A, pour Az) on arrive à des difficultés. Déjà plusieurs libres penseurs admettent des affinités libres, par exemple dans l'acétylène, pourtant l'acétylène ne se polymérise qu'à une température élevée, et il y a une certaine résistance à vaincre. Il est vrai qu'il n'y a pas grand intérêt à admettre des affinités libres ou liaison double, comme dans la benzine par exemple, parce que tout ce que nous savons à l'égard de cette partie de la chimie théorique est encore très-incomplet; pourtant il est utile de rappeler souvent ce phénomène en le comparant aux faits existants. En ne considérant pas les matières aromatiques comme un entier isolé, on arrivera assurément à découvrir enfin la vérité.

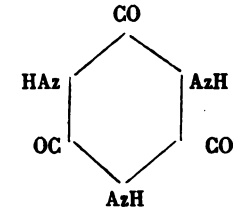
Après tout ce qui a été dit il paraît inutile de dire que la formule prismatique, qui a été donnée pour la benzine, devrait être appliquée à la pyridine, aux acides cyanuriques, à l'acide barbiturique etc. procédé, que nous n'osons pas recommander du reste. Sans tenir compte des difficultés que ceci présente pour la naphtaline (la formation d'acide phtalique par celle-ci etc.) il vaut mieux en général se conformer à une formule plus simple, quand les faits le permettent suffisamment, comme c'est le cas avec la formule A. Enfin nous voulons rappeler un moyen qui a été donné il y a quelques années[2]) et qui présente probablement un réactif très-sensible pour définir la place dans des combi-

1) B. II, 171.

2) Berl. Ber. 7. 1331.

naisons analogues, à savoir celui de substituer l'hydrogène par des restes optiquement actifs. Veut-on savoir par exemple si 1,2 = 1,6 dans la formule de la benzine A, on n'a qu'à comparer les produits de substitution 1,2 et 1,6 en se servant d'un corps optiquement actif, propre à ce but. Nous ne doutons guère, que les produits de substitution soient identiques. Le changement de place de la liaison double nous conduirait trop loin, si nous voulions traiter cette affaire ici. Tout ce que nous avons communiqué suffit pour faire ressortir, que les chaînes fermées à six chaînons, se composant de carbone et d'azote, doivent être ramenées au même type, et qu'on fera bien de donner la même formule typique à la benzine (voir formule A) qu'à l'acide cyanurique normal et l'acide isocyanurique.





Quand on suppose dans l'acide isocyanurique AzH remplacé par CO, on a l'alloxane, le quel se déduit facilement de l'acide barbiturique.

Pour suivre convenablement un procès chimique il ne suffit pas, comme l'on sait, de partir de matières aussi pures que possibles, et de les faire agir dans des conditions connues, et dans une proportion connue, mais il faut examiner chaque produit, ainsi que les circonstances dans lesquelles il prend naissance, aussi bien qu'il faut en doser la quantité. La connaissance des produits bruts combinée à celle des autres phénomènes peut rendre de grands services à cet égard. C'est pourquoi nous avons cru bien faire d'analyser le produit brut (A), obtenu après évaporation, débarrassé autant que possible, de l'alcool et de l'éther du liquide filtré (obtenu par filtration après l'action du bromure de cyanogène sur l'éthylate

de sodium); en même temps des analyses ont été faites du produit brut après un séjour d'à-peu-près une semaine pour B, et un mois pour C, dans l'exsiccateur en présence de l'acide sulfurique. Ces analyses se rapportent à trois préparations (I, II et III) à l'alcool B.

I. Une quantité de 0,3359 grammes de matière fournit 0,6083 gr. de dioxyde de carbone et 0,2906 grammes d'eau (A).

II. Après un repos d'environ une semaine 0,4274 gr. d'une seconde préparation fournirent 0,7569 gr. de dioxyde de carbone et 0,3075 gr. d'eau (B); et après un mois 0.3885 gr. de matière fournirent 0,6547 gr. de dioxyde de carbone et 0,2507 gr. d'eau (C).

III. 0,4462 gr. de matière résultant d'un produit nouvellement préparé fournirent 49 cc. (A) d'azote à 3° et 785,2 mm., après une semaine 0,4108 gr. fournirent 68 cc. d'azote (B) à 3° et 777,1 mm.; après un mois 0,4598 gr. de matière fournirent en azote 85 cc. (C) à 8° et 764,2 mm.

IV. 0,3526 gr. d'une quatrième préparation fournirent 0,619 gr. de dioxyde de carbone et 0,2819 gr. d'eau (A).

Sur 100 parties ceci se calcule comme suit:

	A.			B.		C.	
carbone	49,3	—	47,8	48,2	—	46,6	—
hydrogène	9,6	—	8,8	7,9	—	7,1	—
azote	—	13,9	—	—	20,8	—	22,8

Après un repos de deux, en tout de trois mois, III fut encore analysé et le carbone et l'hydrogène dosés de nouveau, tandis que l'azote fut dosé 14 jours plus tard (D).

0.4996 gr. de matière fournirent 0.8728 gr. de dioxyde de carbone et 0.3246 gr. d'eau;

0.3861 gr. de matière fournirent 72.1 c.c. d'azote et 13° et 750.1 m.m. (corrigé).

Calculé sur 100, on aura,

	D	
	a	*b*
Carbone	47.6	—
Hydrogène . . .	7,2	—
Azote	—	21.8

Pendant le repos une petite quantité d'une combinaison cristalline s'était déposée, à savoir 0.25 gr. environ de 12 gr. du produit brut, réduit à 8 gr. environ. Ce corps contenait 35.9% d'azote et avait un point de fusion, beaucoup plus élevé que le cyanurate normal d'éthyle; il se composait probablement d'un mélange de monamidocyanurate et de diamidocyanurate d'éthyle. Il résulte de ce qui précède que le produit brut ne contenait pas ou très peu d'uréthane.

Le produit brut [1]) de la préparation II pesait environ 38 grammes celui de I, à peu-près 39 gr.) et avait été obtenu par $3.8 \times 3 = 11.4$ gr. de sodium. Après une semaine de repos il diminua jusqu'à environ 23 gr. une quantité égale à 13 grammes s'était donc volatilisée. Pendant la préparation du produit brut, le liquide filtré avait été chauffé comme avant dans un petit ballon au bain-marie, afin de le débarasser autant que possible de l'éther, et de l'alcool; le résidu avait été transvasé dans un tube à essai plongé dans de l'eau bouillante jusqu'au niveau du liquide intérieur, ce qui fut continué jusqu'au moment où rien ne distillait plus. Il est probable qu'on a à faire ici à une combinaison de x ($AzC.OC_2H_5$) et C_2H_6O à savoir du cyanate normal d'éthyle à l'alcool, du moins la composition le fait présumer, ainsi que la grande fluidité du produit:

	x [$AzC.OC_2H_5$, C_2H_6O] exige:
Carbone	51.2
Hydrogène	9.4
Azote	11.9.

38 gr. de cette combinaison contiendraient environ 14 gr.

---

1) B. I, 31.

d'alcool, tandis que la perte monte à 13 gr., comme nous l'avons communiqué plus haut. Le produit brut ne peut-être distillé dans le vide sans se décomposer.

Il résulte de ce qui a été dit plus haut, qu'il s'y trouve probablement une petite quantité de monamido- et de diamido-cyanurate d'éthyle [1]), ceci contient moins de carbone et d'hydrogène et plus d'azote que x (AzC . OC_2H_5). La richesse de l'alcool en carbone et en hydrogène démontre comment ces chiffres doivent diminuer d'abord tandis qu'à cause de la raison susdite la richesse en carbone doit augmenter après (D).

Autrefois [2]) nous n'avions pas reconnu qu'il y avait une perte appréciable pendant la préparation, une expérience ultérieure nous a fait encore reconnaître, que l'éther et l'alcool obtenus par distillation du liquide filtré, étant exposés à l'air, ou bien dans l'exsiccateur, donnent naissance à un produit liquide qui cristallise partiellement (uréthane); de même la petite quantité distillée pendant le chauffage dans le tube à essai, dépose un produit cristallin. La partie liquide est précipitée par l'eau de brome, et contient par conséquent, presque pour sûr, un dérivé simple de l'acide cyanurique normal.

Retournons au corps de Cloëz. Un produit, qui avait séjourné pendant plusieurs jours dans l'exsiccateur, en présence de l'acide sulfurique servit comme point de départ. Comme poids spécifiqne à 15° on trouvait 1.0668 (Cloëz donne 1.1271 pour son corps); l'analyse démontrait cependant que la pureté laissait à désirer; 0.4391 gr. de matière fournirent 0.8123 gr. de bioxyde de carbone et 0,3132 gr. d'eau, calculé sur 100, ceci donna:

		x (AzC . O_3C_5H) demande:
Carbone . . .	54.4	50.7
Hydrogène . .	7.9	7.0
Azote	—	19.7.

1) B. I, 228; B. II, 169.

2) B. I, 231.

Ce résultat s'accorde en principe avec une analyse du corps de CLOËZ communiquée plus-tôt [1]) lorsque celui-ci n'avait séjourné qu'un temps très-court dans l'exsiccateur. Nous avons cependant publié en même temps une analyse [2]) d'un produit qui avait reposé pendant plusieurs semaines, et dont la composition se rapprochait de celle que demande la formule: $x(AzC.OC_2H_5)$. Ainsi se posait la question si un temps de repos pareil était indispensable. CLOËZ a exposé son corps à un vide partiel après quoi il fut analysé. Jusqu'à présent le manque d'une machine pneumatique et d'un plateau m'avait obligé d'éviter cette manière d'opérer.

Etant en ce moment en possession de tous les deux je suis content de constater à quel point ces instruments sont utiles. Un produit nouveau, préparé par l'alcool (B) fut analysé, après avoir été exposé au vide partiel, pendant 24 heures en présence de l'acide sulfurique. Une quantité de 0,4515 gr. de matière fournit 0,8138 gr. de dioxydc de carbone et 0,2908 gr. d'eau; après quelques jours 0,3942 gr. du même produit fournirent à 8° et à 760,4 mm. 67 cc. d'azote. Calculé sur 100 ceci nous donne:

	a	*b*
Carbone	49,1	—
Hydrogène . . .	7,1	—
Azote	—	20,5

On verra plus tard que le corps de CLOËZ n'a jamais existé à l'état pur, mais qu'il contient, entre autres, probablement une petite quantité des acides monoamido- et diamido cyanuriques.

Dans ce qui suit nous avons essayé de mieux faire connaître le corps de CLOËZ. La propriété du cyanurate normal d'éthyle en solution aqueuse, de se troubler vivement, étant chauffé presque à son point de fusion, de redevenir limpide après, pour se troubler de nouveau par un chauffage renouvellé, nous a extrêmement bien servi comme réaction relati-

1) B. I, 233. 2) B. II, 170.

vement sensible sur ce corps. Nous avons reconnu à présent, qu'un produit frais (préparé par l'alcool B, et débarrassé de l'éther et de l'alcool au bain-marie, après précipitation et lavage à l'eau) en quantité de 0,06 gr. environ, agité avec 5 gr. d'eau à peu près, fait voir très-distinctement la susdite réaction. On n'avait qu'à chauffer à la main, un tube à essai avec un peu de ce liquide filtré, pour voir le liquide se troubler vivement, et le voir redevenir limpide après refroidissement, tandis que la réaction s'accordait suffisamment avec une solution de cyanurate normal d'éthyle. Nous faisons remarquer en passant que l'eau qui avait servi à la précipitation et au lavage, et qui déposait peu à peu des cristaux de cyanurate normal d'éthyle, présentait le même phénomène après chauffage. Pour la susdite expérience on a pris 0,06 gr. sur 5 gr. d'eau, ainsi 1,2°/₀, mais une partie n'entrait pas en dissolution, de sorte que la solubilité du corps de Cloëz semble se rapprocher sensiblement de celle du cyanurate normal d'éthyle.

Pour une seconde expérience d'une autre préparation 0,504 gr. du corps de Cloëz (le poids d'un nombre déterminé de gouttes d'une burette, avait été établi d'avance) furent mis dans un flacon, en ajoutant tout doucement 50 cc. d'eau, sans agiter beaucoup (comme dans la première expérience, où le liquide était un peu troublé par des gouttes en suspension), mais en remuant avec précaution. Dans ce cas le liquide reste clair (une partie n'entre pas en dissolution). Cette solution présentait également d'une manière distincte la même réaction. Nous devons rappeler que seulement une solution entièrement ou presque entièrement saturée de cyanurate normal d'éthyle présente cette réaction. Il est donc probable que le corps de Cloëz renferme, même à l'état frais, une quantité relativement forte de cyanurate normal d'éthyle.

Cependant le suivant essai démontre suffisamment, que le corps de Cloëz diffère sensiblement du cyanurate normal d'éthyle. 0,5984 gr. du corps de Cloëz furent ajoutés à 100 cc. d'eau, ainsi que 0,5405 gr. de cyanurate normal

d'éthyle à une quantité égale d'eau, la dernière solution se troublait vivement, tandis que la première ne présentait pas ce phénomène dans la même proportion.

La réaction du brome sur le corps de Cloëz et sur le cyanurate normal d'éthyle peut peut-être nous renseigner davantage sur ce sujet.

Lorsqu'on prépare une solution saturée de cyanurate normal d'éthyle (0,7—0,8 gr. sur 100 gr. d'eau) et en même temps une solution du corps de Cloëz à peu près dans les mêmes conditions, les deux liquides se conduisent de la même manière envers l'eau de brome. Le dépôt, qui au commencement paraît amorphe, prend, après avoir été agité, la forme cristalline. Les petits cristaux ont une couleur légèrement jaune et sont un peu solubles dans de l'eau; étant placés sur un filtre dans l'exsiccateur, du brome se dégageait, et on obtenait comme résidu, une matière qui au contact de l'eau donnait une solution présentant les mêmes propriétés que celle du cyanurate normal d'éthyle, tandis que le corps se liquéfiait par la chaleur de la main. Il fallut longtemps avant que la teinte jaune eût disparu totalement. Une autre expérience a fait voir que la quantité d'eau de brome n'est pas la même pour les susdites solutions. Nous avons préparé à cet effet deux solutions à savoir 0,5984 sur 100 cc. d'eau, et 0,5405 gr. de cyanurate normal d'éthyle sur 90,3 cc. d'eau, par conséquent la même quantité relative. La richesse de la solution correspond donc sensiblement à 0,6 gr. p. 100 cc. d'eau. Le corps de Cloëz fut agité tout doucement; la solution est claire dans ce cas. 25 cc. de chaque solution furent enfermés dans des tubes longs et larges (fermés par des entonnoirs effilés) après avoir ajouté 10,5 cc. d'eau de brome. Le brome est en excès dans ce cas. Après un jour de repos l'eau-mère fut évacuée pour la plus grande partie, le dépôt chargé encore d'un peu d'eau-mère mis dans des capsules tarées, desquelles l'eau-mère fut décantée après, et pesé enfin après un séjour dans l'exsiccateur sur l'acide sulfurique.

Le poids des matières était de:

		Cloëz.	Cyanurate normal d'éthyle.
après	1 journée	0,0873 gr.	0,279 gr. (sec à l'oeil).
„	2 journées	0,0873 „	0,1307 „
„	3 „	0,0868 „	0,128 „
„	1 journée	0,0865 „	0,128 „

L'eau-mère de tous les deux déposait encore environ 0,004 grammes.

Les cristaux des deux, jaunes au commencement, deviennent incolores après, et présentent alors les principales propriétés du cyanurate normal d'éthyle. Quand on tient compte de ce que le quart de 0,5984 est égal à 0,1496, il est évident, que le corps de Cloëz se conduit autrement; et considérant tout ce qui précède (c'était un reste de la même préparation qui avait servi à l'expérience dans le vide) il en résulte que le corps de Cloëz peut contenir encore un autre isomère que le cyanurate normal d'éthyle, et qu'on a à faire ici peut être à la combinaison, $Az_3C_3O_3\,(C_2H_5)_3$, x $AzCOC_2H_5$. Avec un excès de brome le corps de Cloëz, ainsi que le cyanurate normal d'éthyle peuvent donner lieu à la formation d'un produit rouge pelure d'ognon; tous les deux sont solubles dans le brome; l'acide bromhydrique ne se dégage pas dans ce cas.

Une autre fois on ajouta un peu d'eau au cyanurate normal d'éthyle, ainsi qu'au corps de Cloëz; ensuite tous les deux furent mis sous une cloche en verre en présence d'un petit creuset contenant du brome; la formation du corps d'addition fut accélérée par la présence de l'eau pour le corps de Cloëz, mais pour le cyanurate d'éthyle cette présence n'exerça pas d'influence.

L'expérience suivante présente plus d'interêt. 0,526 gr. du corps de Cloëz furent ajoutés à une quantité de brome correspondante à celle qui avait servie dans les essais antérieurs et le tout enfermé dans un petit tube en verre bouché à l'éméri. Dans le cas présent il y avait donc 10.795 gr. de brome. La température était d'environ 10°—12°. Après éva-

poration de la plus grande quantité de brome, on pesa. A donne l'augmentation en poids, et B. la richesse en brome sur 100.

	A.	B.
	1,561 gr.	74,8°/₀
Après 1 jour . . .	1,111 „	67,8 „
„ „ „ . . .	0,927 „	63,7 „
„ 2 jours . . .	0,78 „	59,7 „
„ 3 „ . . .	0,661 „	55,6 „
„ 1 jour . . .	0,636 „	54,7 „
„ „ „ . . .	0,612 „	53,7 „

La différence avec le cyanurate normal d'éthyle consiste principalement dans ceci, qu'il reste encore difficilement liquide avec 54.7 % de brome, tandis que avec 53.7 % une petite partie était passée à l'état solide. Après 53.7 % le tube fut placé dans l'exsiccateur en présence de la chaux [1]) (provisoirement on avait pris de l'acide sulfurique chargé d'un peu de brome, comme dans les essais avec le cyanurate normal d'éthyle).

Il y avait une certaine importance à constater, si le corps de Cloëz en solution aqueuse, déposerait des cristaux de cyanurate normal d'éthyle hydraté; en effet ceci est le cas quand on a recours à un mélange refroidissant, tandis que la solution présentait à peu près les mêmes phénomènes que le cyanurate normal d'éthyle, mais le dépôt est moins fort. Cette expérience fut repétée en grand, mais modifiée. Un produit brut, qui avait été en repos pendant environ deux mois, fut lavé et précipité de la même façon. Le corps de Cloëz ainsi obtenu fut soumis à un contact prolongé avec une quantité d'eau relativement grande afin d'établir s'il prendrait dans ces conditions l'état solide (indépendamment d'une absorption d'eau de cristallisation). L'expérience fut faite pendant la froide saison, dans un local chauffé pendant le jour. A plusieurs reprises on a trouvé le matin une masse cristalline qui pendant le jour se liquéfiait totalement

1) Voir plus tard: B. IV.

ou partiellement et l'on voyait, du moins à l'apparence, renaître le corps de CLOËZ au fond du vase. Après avoir ajouté de l'eau, environ 1800 gr. en tout, (le corps de CLOËZ pesait après lavage à peu près 13 grammes une petite quantité d'eau y comprise) tout fut dissous environ, et après filtration exposé à l'air pendant qu'il gêlait. à peu près 8.13 gr. de cyanurate normal d'éthyle, cristallisé avec de l'eau de cristallisation se déposaient; dans l'exsiccateur le poids se réduisait à environ 4.13 gr. Quoique la quantité d'eau fut un peu grande par hasard, et que les 13 gr. peuvent être ramenés à environ 12 gr. l'expérience et tout ce qui a été dit préalablement donne lieu à admettre que le corps de CLOËZ (en ne tenant pas compte de petits produits secondaires) contient, outre le cyanurate normal d'éthyle, une autre combinaison de la formule $x(AzC.OC_2H_5)$ ou $AzC.OC_2H_5$ ou bien une autre. Après un repos de quelques semaines, et après avoir été séché dans du papier buvard, le corps de CLOËZ fournit environ $^1/_3$ de son poids en cyanurate normal d'éthyle brut. Plus tard nous ferons mention du liquide absorbé par le papier.

Eau de précipitation et eau de lavage du produit brut.

Pendant le repos, l'acide cyanurique normal se dépose peu à peu. Dans un lieu frais, ce corps se déposait en cristaux, combiné à l'eau de cristallisation tandis que la solution ne se troublait plus comme elle le faisait bien au commencement en la chauffant; au contraire l'eau de brome faisait naître un précipité, non cristallin, mais liquide. Nous avons déjà dit[1]) que les eaux de précipitation et de lavage, traitées par l'éther, donnent comme résidu un liquide, qui déposait, après évaporation de l'éther sous l'exsiccateur, un peu d'uréthane, et comme il fut démontré plus tard, aussi de l'isocynurate normal d'éthyle et en outre, une matière cristalline (pour la rincer, on l'exposait au contact de l'eau pendant quelques

1) B. I, 232, 233.

jours, après quoi on le séchait entre du papier buvard) dont le point de fusion changeait beaucoup après un séjour de plusieurs semaines entre le papier buvard.

100 parties contenaient:

Carbone	44.1
Hydrogène	6.8.

Après une nouvelle cristallisation l'azote fut dosé et on trouva 32.3 %.

Le monamidocyanurate d'éthyle demande:

Carbone	45.6
Hydrogène	6.5
Azote	30.4.

Je suppose qu'il y avait une faible quantité de diamidocyanurate d'éthyle; c'est surtout le point de fusion, qui est à peu près 125° (d'après HOFFMANN) [1]) qui justifie cette assertion. Celui du monamido-cyanurate d'éthyle est à 97°. Des deux réactions, citées plus haut, le produit ne présentait que celle avec de l'eau de brome, caractéristique à ce qu'il paraît aux corps, organisés d'après le type de l'acide cyanurique normal. Après une seconde cristallisation [2]) de la masse cristalline brute d'une solution aquo-alcoolique, les dépôts ultérieurs des susdites combinaisons paraissent contenir quelque chose, que renferme aussi le corps de CLOËZ [3]) et qui s'en sépare pendant l'été à des températures relativement élevées.

Les résultats auxquels mes expériences m'ont conduit, relativement à l'acide cyanique et ses dérivés, ainsi qu'aux combinaisons qui s'en déduisent se résument ainsi:

1°. L'existence de l'acide cyanique normal comme sel de potasse paraît impossible dans des conditions ordinaires [4]).

2°. Le bromure de cyanogène est très-propre à préparer le corps dit, celui de CLOËZ. L'alcool absolu [5]) dont on a

1) B. II, 168. 2) B. II, 167.
3) Voir les analyses: B. II, 170; B. III.
4) B. I, 224. 5) B. II, 163, 165.

besoin dans cette expérience, se prépare facilement par la décomposition de $C_2H_5O . Na . x(C_2H_6 . OH)$.

3°. Partant d'une matière purifiée avec beaucoup de soin, on obtient un produit brut (en faisant agir le bromure de cyanogène en solution éthérée sur l'éthylate de sodium en présence de l'alcool et de l'éther, et après filtration et évaporation des parties volatiles du liquide filtré) soluble dans l'eau pour la plus grande partie, tandis que par la précipitation et le lavage à l'eau, il reste le corps de Cloëz. Le produit brut paraît être principalement:

$$x\,[AzC . OC_2H_5 . C_2H_6O]$$ [1]).

L'eau, après la précipitation et le lavage, donne après un traitement à l'éther, de l'uréthane [2]), ce qui a été démontré après moi par Ponomareff [3]) et que j'ai ramené à la réaction:

$$AzC, OC_2H_5 + H_2O = AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

En même temps cette eau contient du cyanurate normal d'éthyle, et très-probablement un peu de monamido- et peut-être aussi du diamido-cyanurate d'éthyle. Il est remarquable que le bromure de cyanogène agissant sur l'éthylate de sodium en présence de l'alcool et de l'éther, donne encore naissance au cyanurate normal d'éthyle en présence de l'eau, en quantité s'élevant jusqu'à $5H_2O$ sur $C_2H_6 . ONa$, ce qui fait présumer l'existence de $C_2H_5 . ONa$, en solution alcoolique, en présence d'une quantité d'eau relativement grande, beaucoup plus grande que celle qui serait nécessaire pour décomposer $C_2H_5 . ONa$ en $C_2H_5 . OH$ et $NaOH$.

4°. Le corps de Cloëz donne, après avoir séjourné pendant quelque temps dans le vide en présence de l'acide sulfurique, des résultats analytiques [4]) qui s'accordent assez bien avec la formule $x(AzC . OC_2H_5)$. Il est vraisemblable qu'il contient

1) B. II, 169; B. III, 157, (voir plus tard B. IV).
2) B. I, 232, 233 (1880).
3) Berl. Ber. 15, 513 (1882).
4) B. III, 165).

toujours une faible quantité de monamido-cyanurate et de diamido-cyanurate d'éthyle [1]).

5°. Après un certain temps de repos le corps de Cloëz dépose peu à peu des cristaux, se composant principalement de cyanurate normal d'éthyle. Ce corps peut se présenter sous la forme de prismes bien formés. Quand la cristallisation s'est faite à basse température, en solution aqueuse, les cristaux contiennent une forte quantité d'eau de cristallisation, qui se sépare déjà à 6°, tandis que les cristaux effleurissent. Le point de fusion est à environ 29°. Etant fondu, il reste liquide pendant des heures, pour se solidifier après.

Dans le vide partiel le cyanurate normal d'éthyle peut être distillé, sans se transformer en isocyanurate d'éthyle. Le cyanurate normal d'éthyle est tant soit peu soluble dans l'eau; une solution saturée ou à peu près saturée se trouble vivement étant chauffée presque au point de fusion [2]).

6°. Le cyanurate normal d'éthyle est soluble dans le brome, tandis que après évaporation de l'excès de brome à une température suffisamment basse, il reste une combinaisan rouge-orange, 3 ($AzC . OC_2H_5$), 6 Br à ce qu'il paraît, qui se dissocie. Il en est de même d'un produit d'addition, qui prend naissance par l'action de l'eau de brome sur une solution aqueuse du cyanurate et qui se présente sous forme d'aiguilles jaunes [3]).

Ni l'acide isocyanurique, ni le cyanurate de méthyle, ni l'isocyanurate d'éthyle ne forment un produit d'addition avec le brome. La naissance de ce produit est à considérer comme une réaction sur les cyanurates normaux [4]).

7°. Le corps de Cloëz est tant soit peu soluble dans l'eau, étant chauffée cette solution se trouble vivement, et se conduit en pré-

---

1) B. III, 159.
2) B. III. 141.
3) B. III. 142.
4) B. III. 145.

sence de l'eau de brome en géneral comme celle du cyanurate d'ethyle normal. On n'a pas pu constater la naissance d'un produit d'addition particulier avec du brome, ce qu'on serait disposé à admettre en présence du cyanate normal d'éthyle : $Az \equiv OC_2H_5$. Le corps de CLOËZ et le cyanurate normal d'éthyle présentent au contraire une différence notable en présence de l'eau de brome; il en est de même des solutions aqueuses à basse température [1]).

8°. Un courant de gaz ammoniaque passant par le liquide filtré alcoolo-éthérique de la préparation n'engendre ni de la cyanamide, ni de la dicyanamide à ce qu'il paraît, ce qui pourrait se présenter en présence de $Az \equiv C - OC_2H_5$, quand on considère la cyanamide comme $Az \equiv C - AzH_2$ (ou amide de l'acide cyanique normal).

La cyanamide ne se combine pas au brome (ni au cyanogène) [2]) et ceci nous porte à croire que la cyanamide est un dérivé de l'acide isocyanique $OC . AzH$, et que par conséquent $HAz = C = AzH$ (carbodiïmide) est sa formule [3]).

9°. Tenant compte des faits connus, il n'est pas permis d'admettre que le cyanate normal puisse exister à l'état d'éther composé, quoique ceci soit très-vraisemblable. Toutefois il y a quelque chose à observer sur ce point. Le produit brut qui reste (après l'évaporation de l'éther et de l'alcool) est peut-être principalement $x\,[AzC.\ OC_2H_5.\ C_2H_6O]$. Considérant que le sodium fait naître: $C_2H_5.\ ONa$, $x\,C_2H_6O$, la formation d'une combinaison $AzC.\ OC_2H_5$, C_2H_6O n'aurait rien d'étonnant. Celle-ci est cependant très-peu constante et se décompose déjà à la température ordinaire; on peut admettre que le $AzC.\ OC_2H_5$ qui est mis en liberté, se polymérise peu à peu et se transforme en cyanurate normal d'éthyle, qui à son tour possède la propriété de transformer $AzC.\ OC_2H_5$ en $Az_3C_3O_3.\ (C_2H_5)_3$, $x\,(AzCOC_2H_5)$. Cette dernière combinaison sera faible comme celle de $AzC.\ OC_2H_5$ et C_2H_6O, et se décomposera peu à peu; le $AzC.\ OC_2H_5$ dégagé se po-

---

1) B. III. 159. 2) B. I. 227. 3) B. I. 226.

lymérisera en cyanurate normal d'éthyle, de sorte qu'après, tout se transforme en $Az_3C_3O_3$. $(C_2H_5)_3$. L'éther et l'alcool qui passent pendant la préparation du produit brut, contiennent, outre de l'uréthane, un corps [2]) qui se combine au brome, ce qui paraît démontrer que AzC. OC_2H_5 se volatilise partiellement.

Quant au corps de CLOËZ, il est engendré par la décomposition de x [AzC. OC_2H_5, C_2H_6O] par l'eau. Le AzC. OC_2H_5 dégagé se polymérise partiellement, tandis que le $Az_3C_3O_3$ $(C_2H_5)_3$ se combine à x $AzCOC_2H_5$, formant une combinaison instable qui se décompose peu-à-peu. En effet le corps de CLOËZ diminue continuellement de poids après la préparation, tandis qu'il conserve son odeur agréable. Le corps de CLOËZ se compose donc principalement de $Az_3C_3O_3$ $(C_2H_5)_3$, x $AzCOC_2H_5$. Ce qu'il y avait d'obscur dans ce corps depuis sa naissance, serait donc éclairci pour la plus grande partie.

Les résultats de nouvelles expériences seront communiqués dans un autre mémoire tandis que je revendique le droit d'étudier plus exactement les éthers composés de l'acide cyanique normal, d'autant plus que depuis CLOËZ c'est-à-dire depuis plus de vingt-cinq ans, aucun chimiste ne, s'est occupé du sort de ces combinaisons.

Utrecht, 28 Avril 1882.

---

1) B. III. 158.

EXTRAITS.

Examen d'un miel de Sumatra [1]).

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Ce miel provenant de l'Apis indica et récolté dans la saison des pluies lui arrivait entre les mains une demi-anneé plus tard mais en fermentant. Néanmoins il en a fait l'analyse, sur la demande de Mr. le prof. P. J. VETH, et a trouvé 26,6% d'eau, de la lévulose et de la glucose identiques à celles déjà connues et dans les rapports de 5,92 de la première sur 7,41 de la seconde; et de plus une trace de cire, d'amidon, des grains de pollen, des fragments de plan tes mais en très petite quantité. Il n'a pu trouver ni de la saccharose, ni de la dextrine. Après incinération le miel laissait 0,23% de cendres.

1) Tijdschr. v. d. Nederl. Maatsch. ter bev. van Nijverheid. 4de Reeks, Deel VI, blz. 326.

Sur l'andromedotoxine [1]).

PAR P. C. PLUGGE.

L'auteur a donné ce nom à un corps amorphe, toxique, qu'il a retiré, il y a environ un an, de l'Andromeda Japonica. Ce corps d'aspect résineux est soluble dans l'eau et dans l'éther, insoluble dans l'essence de pétrole, facilement soluble dans le chloroforme, très facilement dans l'alcool et dans les lessives faibles. La solution dans l'eau n'est précipitée ni par l'acétate de plomb neutre ni par le basique; elle est franchement acide; une solution dans une lessive est précipitée par les acides. L'auteur s'est assuré que ce corps ne contient pas d'azote et il a constaté son action fortement toxique sur divers animaux.

L'auteur déclare qu'il s'est occupé de ce sujet avant Mr. EIJKMAN et indépendamment.

Sur le principe toxique de l'Andromeda Japonica Thunb.

PAR I. F. EIJKMAN à Tokio [2]).

L'auteur a épuisé avec de l'eau les feuilles fraiches de l'Andromeda Japonica Thunb., connus au Japon par leur caractère toxique. En agitant cette solution aqueuse, d'abord concentrée au bain-marie et filtrée, avec le chloroforme et en mélangeant ce chloroforme avec de l'essence de pétrole il a obtenu un précipité qui, redissous dans de

1) Pharmaceutisch Weekblad, 1 Oct. 1882.

2) N. Tijdschrift voor pharmacie in Nederland van HAAXMAN en LEGEBEKE, October 1882.

l'éther contenant de l'alcool, est cédé à l'eau avec laquelle on agite cette solution. Par évaporation cette eau laisse une substance cassante, incolore, limpide comme le verre, substance que l'auteur n'a pas réussi à faire cristalliser ni à séparer en d'autres corps mieux définis.

Cette substance, à laquelle l'auteur a donné le nom d'Asebotoxine, ne contient pas d'azote; séchée à 110°—115°, elle donne comme moyen de quatre analyses 60,48% C., 7,40% H. et 32,11% O. Elle ne laisse pas de cendres. Chauffée elle se ramollit à 100°, mais ne fond qu'à 120°. Plus soluble dans de l'eau chaude qu'à la température ordinaire, l'Asebotoxine se dissout aisément dans l'alcool, le chloroforme et l'alcool amylique. La soude et la potasse caustique la dissolvent en moindre quantité que ne le font l'ammoniaque et l'acide acétique pur. Dans tous ces cas aucune décomposition ne fut observée. La substance se dissout peu dans l'éther pur et elle est presque insoluble dans la benzine, l'essence de pétrole et le sulfure de carbone.

La solution aqueuse de l'asebotoxine présente une réaction neutre et n'est pas précipitée ou changée par le chlorure ferrique, le sulfate de cuivre, le chlorure mercurique, le chlorure aurique, l'azotate d'argent et l'acétate de plomb. Le sous-acétate de plomb donne un précipité floconneux.

Quand on chauffe l'asebotoxine avec une solution cupri-alcaline, il se forme un peu d'hydrate cuivreux mais ce précipité se montre d'une façon plus abondante, quand la substance est chauffée préalablement avec de l'acide chlorhydrique et qu'on a séparé par filtration le précipité résineux, qui se forme alors.

L'asebotoxine, qui montre donc le caractère d'un glucoside, a des propriétés fortement vénéneuses. La dose léthale pour le lapin, par injection subcutanée, est de 3 mgrm. pour le kilogramme de lapin. L'extrait aqueux des feuilles donne les mêmes résultats. 1 centimètre-cube de ce liquide, correspondant à 0,2 grammes de feuilles fraîches,

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

suffisait pour tuer un lapin de $1^1/_4$ kilogrammes dans quelques heures.

L'asebotoxine se colore en bleu magnifique quand elle est arrosée par de l'acide chlorhydrique. A la température du bain-marie cette coloration change en rouge-violet. L'acide sulfurique concentré dissout l'asebotoxine avec une coloration rouge, qui après quelque temps passe au rose, tandis qu'il se sépare une substance d'un gris-bleuâtre.

L'auteur s'occupe d'une plus ample recherche des produits de décomposition de l'asebotoxine et cherche à isoler d'autres substances de l'Andromeda Japonica; il donne quelques indications sur les faits, qu'il a déjà observés dans la seconde partie de son travail.

Mémoire sur l'examen des matières grasses [1]).

PAR MM. H. IJSSEL DE SCHEPPER et A. GEITEL de Gouda.

Pour pouvoir calculer la valeur d'un corps gras on doit déterminer ce qu'il renferme: 1°. d'eau et d'impuretés, c. à. d. de sable, de débris de membranes, etc., 2°. d'acides gras et de glycérine, 3°. d'acides gras solides, pouvant être employés dans la fabrication des bougies.

La détermination de l'eau est faite en chauffant 40 à 50 grammes de la graisse pendant une heure à 110° et en l'agitant de temps en temps avec une baguette de verre; on maintient ensuite la température à 125° pendant deux heures. La perte de poids donne la quantité d'eau. Quand la matière grasse est décomposée en partie, des traces de

1) DINGLER'S polytechnisches Journal 245, p. 295.

glycérine et aussi des acides gras d'un poids moléculaire inférieur sont volatilisées.

Pour obtenir la proportion des impuretés on fait passer à 60°—70° la graisse, qui a été employée pour la détermination de l'eau, par un filtre taré, on lave celui-ci à la benzine chaude et on le pèse après l'avoir séché à 80°—90°. L'augmentation de poids du filtre donne la quantité des impuretés. Les corps gras, qui se trouvent dans un état de décomposition avancé, donnent, quand ils contiennent de la glycérine libre, pour la plupart des filtres humides, qui contiennent des traces de glycérine. On peut enlever cette glycérine en les lavant à l'alcool.

Les auteurs ont été conduits à une méthode pour déterminer la proportion des acides gras et de la glycérine par les considérations suivantes. La décomposition des corps gras se fait suivant cette équation:

$$C_3H_5\,(O_2C_nH_{2n-1})_3 + 3H_2O = C_3H_5\,(OH)_3 + 3C_nH_{2n}O_2.$$

Il résulte de cette équation, que — en appelant a le poids moléculaire de l'acide gras — la quantité d'un glycéride tertiaire, exprimée par $(3a + 92 - 3 \times 18)$ grammes, donnera $3a$ grammes d'acides gras et 92 grammes de glycérine. Désignons maintenant par a le poids moléculaire moyen des différents acides contenus dans une graisse; cent parties de celle-ci donneront

$$\frac{300a}{3a + 38} \text{ parties d'acides gras} = f$$

$$\frac{9200}{3a + 38} \quad \text{„} \quad \text{de glycérine} = g.$$

Le facteur a d'une graisse est déterminé de la manière suivante. On saponifie 50 grammes de celle-ci avec 40 cent. cubes d'une solution de potasse d'une densité de 1,4 et avec 40 cent. cubes d'alcool. On les fait bouillir ensuite avec 1 litre d'eau pendant $^3/_4$ heures, on décompose à l'aide de l'acide sulfurique et on titre les acides gras, après les avoir filtrés et séchés, avec une solution alcaline. On emploie pour cette opération 1—5 grammes des acides, le

reste est destiné à la détermination de leur valeur (voir plus bas). La solution de potasse employée est telle, que 10 cent. cubes neutralisent 1 gramme d'acide margarique, dont le poids moléculaire est 270. En nommant maintenant α le nombre de centimètres cubes décimes, qui neutralisent 1 gramme d'acides gras quelconques, on a entre a et α la relation

$$a = \frac{270 \times 100}{\alpha}.$$

Pour obtenir la proportion N des glycérides tertiaires contenus dans un corps gras, on en titre 1 gramme, après l'avoir séché et filtré, avec la solution de potasse mentionnée ci-dessus. Quand la quantité de glycérides tertiaires est très-considérable, comme dans le suif, on ajoute un peu d'éther. En nommant n le nombre de centimètres cubes décimes employés, et en admettant que les glycérides tertiaires se décomposent proportionnellement, on trouve pour la proportion des acides gras libres

$$F = \frac{100\,n}{\alpha}\,\%\ \text{donc}\ N = 100 - \frac{100\,n}{\alpha}\,\%$$

de la graisse.

Si l'on nomme N la proportion des glycérides tertiaires et a le poids moléculaire des acides gras, on trouve, pour une graisse en employant les formules déduites, les équations générales suivantes

$$f = \frac{100\left[1 - \frac{n}{\alpha}\right]}{100} \cdot \frac{300\,a}{3\,a + 38} + 100\,\frac{n}{\alpha}$$

$$g = \frac{100\left[1 - \frac{n}{\alpha}\right]}{100} \cdot \frac{9200}{3\,a + 38}.$$

Les auteurs ont examiné une grande quantité de corps gras de différente provenance et ont trouvé, que les poids moléculaires des acides gras de suif varient de 280 à 274 et de manière à ce que les suifs plus fermes donnent des

acides d'un poids moléculaire plus élevé. Pour les huiles de palme le poids moléculaire est environ 270. En prenant ce nombre pour poids moléculaire des acides provenant des suifs, des huiles de palme et de leurs mélanges, l'erreur commise n'est donc pas très-grande. Les formules se simplifient alors beaucoup et deviennent

$$f = 95{,}52 \frac{100 - n}{100} + n\,\%$$

$$g = 10{,}85 \frac{100 - n}{100}\,\%.$$

Tous les corps gras contiennent environ 1 à $1^1/_2$ % d'albumine et de cellulose, qui ne peuvent pas être éliminées par la filtration. Celles-ci forment une couche mince et grise lors qu'on décompose avec de l'acide sulfurique étendu les savons, que l'on obtient des graisses. D'ailleurs la proportion d'acides gras contenus dans la tripalmitine est moindre que 95,5%, tandis que la quantité de glycérine dépasse 10,85%. De tout ceci les auteurs concluent, que les formules données devront encore subir des altérations. Il est cependant impossible de toujours apprécier dûment toutes ces circonstances; pour cette raison MM. IJssel de Schepper et Geitel se sont servis pour toutes les graisses des formules suivantes

$$f = 94{,}5 \frac{100 - n}{100} + n \quad \text{et}$$

$$g = 10{,}5 \frac{100 - n}{100}$$

donc quand $n = 0$ on a $f = 94{,}5$ et $g = 10{,}5$
„ $n = 100$ „ „ $f = 100$ et $g = 0$

c. à. d. quand N, la proportion des glycérides tertiaires, accroît de 0 à 100, la proportion des acides gras diminue de 5,5%, tandis que celle de la glycérine accroît de 10,5%. On obtient donc les formules suivantes

$$f = 100 - 0{,}055\,N \qquad g = 0{,}105\,N$$

que les auteurs emploient pour se rendre compte du rendement.

Pour déterminer la valeur des acides gras on emploie les échantillons obtenus, après s'être assuré, qu'ils ne contiennent pas de glycérides tertiaires non décomposées. On dissout dans ce but environ 1 gramme dans de l'alcool chaud en y ajoutant une solution concentrée d'ammoniaque; le liquide se trouble, s'il contient des traces de glycérides tertiaires. Si les acides sont purs, on détermine la température, à laquelle ils se solidifient, à l'aide d'un thermomètre, qui donne le 10me de degré. Cette température est donnée par le point le plus haut, que le thermomètre atteint lors qu'on agite les acides gras, contenus dans un cilindre de verre (d'environ 2 centimètres de diamètre), au moment où les parois se couvrent de cristaux, et en laissant ensuite le thermomètre en repos. En répétant cette détermination avec les acides déjà employés on trouve d'ordinaire une différence de 0,4° au maximum.

Dans les tables publiées jusqu'à présent, pour la détermination de la proportion des acides gras solides, on a considéré comme équivalents les acides provenant de suif et d'huile de palme. Les auteurs ont constaté que ceci n'est pas le cas. En mélangeant avec une même oléine dans les mêmes proportions des acides gras de ces deux provenances et se solidifiant à la même température, les produits obtenus ne se figent pas à un même degré de chaleur. Pour de plus amples détails nous renvoyons le lecteur à l'original.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la synthèse des combinaisons du carbone optiquement actives.

PAR E. MULDER.

En suivant les traces de la grande découverte de PASTEUR, que l'acide uvique donne de l'acide tartrique droit sous l'influence du Penicillium glaucum, MM. LEBEL et LEWKOWITSCH ont fait des expériences intéressantes avec un alcool amylique et l'acide amygdalique (tous les deux obtenus par synthèse) avec le Penicillium glaucum et d'autres moisissures; le résultat montra qu'il se format un produit optiquement actif de composition analogue.

Il y a plusieurs années [1]), avant que PASTEUR et JUNGFLEISCH eussent fait la découverte éminemment intéressante que l'acide tartrique inactif peut être transformé en un acide actif au moyen de la chaleur, j'ai émis l'opinion qu'on réussirait probablement à se procurer synthétiquement des combinaisons actives du carbone, d'abord en faisant agir des ferments sur quelques corps produits par synthèse, et plus

1) Scheik. Aant. d. E. MULDER, Deel I, blz. 50 (1865).

tard en se servant de la chaleur et de la lumière. Revenant aux expériences de LEBEL et LEWKOWITSCH il me semble qu'on ne peut en déduire qu'il y ait dédoublement (comme dans l'expérience de PASTEUR avec l'acide uvique); une formation de produits optiquement actifs au moyen des corps primitifs de composition analogue et avec destruction des gauches n'est pas du tout impossible. Afin de pouvoir décider il faudrait examiner si l'acide tartrique inactif donne avec le Penicillium glaucum p. e. l'acide tartrique droit, ou ce qui serait encore mieux, il faudrait essayer d'effectuer une séparation, par la voie chimique ordinaire, soit de l'alcool amylique soit de l'acide amygdalique, comme PASTEUR l'a fait pour l'acide uvique.

Utrecht, 22 Septembre 1881.

Sur les isomères de l'iodure d'allyle-monochloré.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Dans le but de préparer l'iodure d'allylidène je fis réagir, suivant la méthode de M. GUSTAVSON [1]), une solution d'iodure d'aluminium dans du sulfure de carbone sur le chlorure d'allylidène dissout dans le même solvant.

Les solutions étaient assez diluées et refroidies à 0° C. mais malgré ces précautions la réaction fut très-violente et de l'iode fut mis en liberté. Il se forma en même temps une masse charbonneuse tandis que la solution ne contenait que des traces d'une matière colorée en brun-vert, qui chauffée se décomposait en donnant des vapeurs d'iode. Ce résultat semble être dû à la présence du chlorure d'aluminium formé par la réaction, car en mêlant ce corps avec du chlorure d'allylidène une réaction violente se manifeste, la masse se colore en violet, et commence à bouillir en donnant des torrents de gaz chlorhydrique.

Ensuite je chauffai le chlorure d'allylidène avec un excès d'iodure de potassium sec pendant 24 heures à 100° C. La masse, qui par une petite quantité d'iode s'était colorée en brun-rouge, fut traitée par l'eau et le liquide dense, obtenu par le lavage, fut décoloré par une pièce de cuivre poreux,

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **172** p. 173.

et séché par le chlorure de calcium. En distillant le liquide j'obtins d'abord du chlorure d'allylidène non altéré, puis la température s'éléva à 160° et il passa en une quantité assez grande un liquide coloré en brun. Lavé, décoloré et séché, il fut soumis à une nouvelle distillation. Le point d'ébullition était à 162° (thermomètre dans les vapeurs, press. bar. 760.4 corr.), mais à cette température le liquide commençait déjà à se décomposer. A en juger par le point d'ébullition il me semblait que le produit formé n'était pas l'iodure d'allylidène, qui d'après toute attente bout à une température plus élevée (analogue à l'iodure de méthylène qui bout à 180°, c'est à dire 140° plus haut que le chlorure) et il m'a paru, que la réaction ne s'était accomplie que pour la moitié.

L'analyse confirmait cette supposition :

0,2656 gr. donnèrent suivant la méthode de Carius

0,4995 gr. AgCl + AgI

d'où l'on déduit en centièmes 80,6 Cl + I

C_3H_4ClI exige 80,25 Cl + I.

Cet iodure d'allyle chloré forme un liquide incolore, doué d'une odeur pénétrante qui rappelle en même temps celle de l'iodure d'allyle. Sa saveur est très acre.

La densité est de 1,977 à 15° C.

Comme l'emploi de l'iodure de potassium ne me fournit pas le résultat auquel je m'étais attendu, j'employai l'iodure de calcium [1]). Le chlorure d'allylidène fut chauffé à 100° C. avec un excès d'iodure de calcium dans un tube scellé. Après trois heures la réaction fut déjà compléte et le contenu du tube fut traité comme je l'ai décrit ci-dessus pour le produit obtenu au moyen de l'iodure de potassium. J'obtins un liquide qui bouillait entre 160° et 165° avec décomposition. L'analyse fournit le résultat suivant:

0,4998 gr. donnèrent selon la méthode de Carius

0,930 gr. AgCl + AgI.

---

1) Ce Recueil T. 1 p. 151.

0,595 gr. du mélange de $AgCl + AgI$ chauffés dans un courant de chlore donnèrent 0,4514 gr. $AgCl$ (théorie, pour un mélange de molécules égaux 0,4511).

De ces nombres on déduit en centièmes:

79,9 $Cl + I$. Théorie pour C_3H_4ClI. 80,25.

La détermination de la densité de vapeur selon la méthode de M. V. Meyer donna des valeurs trop élevées pour la formule C_3H_4ClI, en chauffant l'appareil dans les vapeurs d'aniline (180° C.). Dans trois expériences je trouvai 8,6, 8,4 et 8,66. (Théorie pour C_3H_4ClI 7,01). A cette température la décomposition est déjà très avancée et il est très probable que l'iode formé n'a pas encore la densité normale. En le chauffant dans les vapeurs de crésole j'obtins le résultat suivant:

0,0552 gr. chassèrent 6,8 cc. d'air à 25°, press. bar. 754 m.M. (corr.). De ces données on déduit

$D = 7,06$. Théorie pour C_3H_4ClI 7,01.

En employant l'iodure de calcium on obtient le même produit qu'avec l'iodure de potassium, seulement la réaction va plus vite et donne un rendement plus grand.

J'examinai encore la réaction de l'iodure de calcium sur le chlorure d'éthylidène, qui contient les atomes de chlore d'une manière analogue. Le mélange de ces deux corps fut chauffé pendant 9 heures à 100° sans qu'il me fût possible de former l'iodure; le chlorure d'éthylidène était resté inaltéré.

Cela me fit penser que le produit C_3H_4ClI n'était pas $CH_2 = CH - CHClI$, mais que le chlorure d'allylidène (ou le produit iodé d'abord formé) s'était transformé par un déplacement intramoléculaire, en $CHCl = CH - CH_2J$, c'est à dire en iodure d'allyle-β-chloré (analogue à la réaction avec l'acide chlorhydrique fumant qui transforme le chlorure d'allylidène en chlorure d'allyle-β-chloré [1]) comme je le démontrais, il y a quelque temps).

---

1) Arch. Néerl. T. XVI.

L'iodure formé se combine facilement avec le mercure en donnant naissance à un iodure de mercure-allyle chloré. Ce corps est très soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se cristallise en forme de petites lames blanches qui, sous l'influence de la lumière et de l'air, jaunissent très rapidement. Ce fait semble encore indiquer que le produit iodé est un dérivé chloré de l'iodure d'allyle. D'ailleurs le produit que je vais décrire semble être identique à celui dont il est question.

L'iodure de calcium sec réagit très-facilement à 100° sur le chlorure d'allyle-β-chloré (obtenu par la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acroléine, ou en chauffant le chlorure d'allylidène avec l'acide chlorhydrique fumant). Après quatre heures la réaction est terminée et le contenu du tube est coloré en brun-rouge. En le traitant par l'eau on obtient un liquide dense qui est décoloré par une pièce de cuivre et séché par du chlorure de calcium. Le rendement monte presque à la quantité théorique. On distille le liquide; ce qui passe au dessous de 150° n'est qu'en minime quantité, mais entre 159° et 160° on obtient la plus grande partie du produit formé. Cette fraction fut décolorée avec quelques gouttes de mercure. Distillée de nouveau le point d'ébullition était à 162° (therm. d. l. vapeur) press. barom. 765 m.M.; à cette température il y a cependant décomposition.

L'analyse fournit le résultat suivant:

0,4131 gr. donnérent selon la méthode de Carius,
0,7715 gr. $AgCl + AgI$

d'ou l'on déduit en centièmes: 80,18.

Théorie pour C_3H_4ClI 80,25.

L'iodure d'allyle-β-chloré forme un liquide incolore, d'une odeur qui irrite les yeux et d'un goût piquant. Sa densité à 18° est égale à 1,97. Il se décompose rapidement en se colorant. Il se combine facilement avec le mercure; le produit de la réaction forme des lames blanches, très-solubles

dans l'alcool bouillant, qui se colorent très-rapidement sous l'influence de l'air et de la lumière.

L'iodure d'allyle-α-chloré se forme quand on chauffe à 100° un mélange d'iodure de calcium et de chlorure d'allyle-α-chloré (glycide dichlorhydrique); après 3 à 4 heures la réaction est terminée. En traitant le contenu du tube comme dans les cas indiqués ci-dessus on obtient un liquide coloré en brun qui, traité par une solution très-faible de potasse se décolore rapidement. En le distillant on obtient un liquide qui bout à 150° environ en se décomposant. Je le distillai, pour le purifier, sous une pression de ± 40 m.M

Le point d'ébullition est alors à 92°—95°, mais dans ce cas encore il y a décomposition et le liquide obtenu est coloré par l'iode. L'analyse ne me donna pas de nombres exacts (Cl. 18,9 I. 61,2, calculé pour C_3H_4ClI 17,53 Cl, 62,7 I) mais il ne me fut pas possible d'obtenir la substance parfaitement pure. La densité de cette fraction était égale à 1,88 à 15°. Probablement le lavage avec la potasse a donné naissance à une petite quantité d'alcool allylique-α-chloré dont il est difficile de séparer l'iodure. Dans une préparation précédente, j'avais obtenu l'iodure d'allyle-α-chloré bouillant à 95° sous une pression de ± 40 m.M. La densité à 15° était alors égale à 1,913. Pour la densité de vapeur, avec l'appareil de M. Meyer (dans la vapeur de crésole) je trouvai 6,8 (0,11 gr. donnèrent 13,6 cc. d'air à 18°, press. bar. 761 à 70°). Théorie pour $C_3H_4ClI = 7,01$. A la température élevée de la vapeur de crésole, il y a naturellement décomposition.

Cet iodure encore se combine avec le mercure.

Les corps décrits, réagissent très-facilement avec l'azotate d'argent, avec le cyanure de potassium, avec la potasse caustique dissoute dans l'eau et avec l'argent.

L'iodure d'allyle-β-chloré, traité avec de la potasse, donne naissance à l'alcool allylique-β-chloré, que j'ai déjà décrit ailleurs [1]).

---

1) Bull. d. l. Soc. Chim. à Paris. T. 36. p. 557.

L'iodure d'allyle-α-chloré, chauffé avec une solution diluée de potasse caustique ou avec de l'oxyde d'argent, se transforme en alcool allylique-α-chloré; c'est un liquide incolore, doué d'une odeur faiblement aromatique. Le point d'ébullition est entre 136° et 140° (thermomètre dans les vapeurs); il est difficile de le débarrasser complètement d'une trace de l'iodure. Il n'a pas l'action violente sur la peau, qui caractérise son isomère β-chloré.

Avee une solution d'azotate d'argent l'iodure d'allyle-α-chloré réagit très facilement et en distillant on obtient un liquide lourd, presque incolore, insoluble dans l'eau; c'est l'azotate d'allyle-α-chloré. Il bout vers 140°.

Chauffé avec le cyanure de potassium l'iodure d'allyle-α-chloré se colore en brun et après la distillation j'obtins un liquide légèrement coloré en jaune, doué d'une odeur qui rappelle à celle des nitriles; en le bouillant avec une solution de potasse caustique il se dégage de l'ammoniaque [1]).

Leide, Novembre 1882.

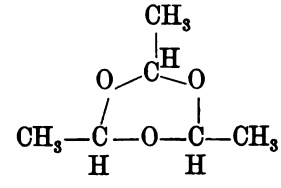
---

1) J'avais déjà présenté ce mémoire à la rédaction du Recueil lorsque M. HENRY publia dans les Compt. Rend. T. XCV p. 849. qu'il avait obtenu l'alcool allylique-α-chloré et l'azotate de cet alcool. Ce savant a préparé l'alcool au moyen du chlorure d'allyle-α-chloré et l'azotate en traitant l'alcool avec le mélange nitrosulfurique.

Sur la paraldéhyde.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

D'ordinaire on donne à la paraldéhyde la formule suivante:



Cette formule en fait en quelque sorte un éther parce que l'oxygène y est lié à deux atomes de carbone non liés entr'eux. Cependant le pentachlorure de phosphore réagit sur la paraldéhyde d'une tout autre manière que sur les éthers, car il y remplace, comme l'on sait, l'oxygène par du chlore, en formant du chlorure d'éthylidène. Or l'éther ordinaire p. e. donne avec le pentachlorure de phosphore d'abord des combinaisons moléculaires cristallisées, ainsi que je l'ai déjà communiqué en 1875 [1]; si on les laisse longtemps en contact ou si on les chauffe longtemps il se forme du trichlorure de phosphore et des dérivés chlorés de l'éther.

Dans des recherches que je communiquerai plus tard j'ai

---

1) Compte rendu de la 4me session de l'Association française pour l'avancement des Sciences à Nantes 1875 p. 451. Voir aussi LIEBERMANN et LANDSHOFF Ber. d. D. chem. Ges. zu Berlin 1880. s. 690.

eu l'occasion de vérifier quelques propriétés de la paraldéhyde, qui ne sont pas assez généralement connues à ce qu'il me semble et j'en ai trouvé d'autres, dont quelques-unes la rapprochent des éthers, tandis que d'autres qui semblent l'en écarter, trouvent une explication assez plausible.

La paraldéhyde absolument pure (exempte d'eau, d'aldéhyde et d'acide acétique) peut être bouillie, pendant plusieurs heures avec du sodium, en l'absence d'air, sans qu'il s'en dégage un gaz et sans que le métal soit attaqué. Une distillation sur du sodium peut même être employée pour la purification de la paraldéhyde.

La paraldéhyde peut être bouillie avec une solution de potasse caustique même très-forte, sans qu'il se forme trace de résine d'aldéhyde (Liebig). Elle ne réduit nullement une solution ammoniacale d'azotate d'argent, même bouillante. Elle ne s'unit ni à l'ammoniaque (Geuther) ni aux bisulfites alcalins à la température ordinaire. Elle dissout le chlorure mercurique surtout à chaud et le dépose en se refroidissant; il en arrive de même, mais à un moindre degré, pour l'iodure mercurique. Quant au bromure mercurique, dont elle ne dissout que très-peu à la température ordinaire, ce corps la transforme à une température d'environ 90° en aldéhyde ordinaire. Après deux jours de contact à une température d'environ 16° il ne s'était formé aucune trace d'aldéhyde, mais à environ 90° la paraldéhyde se dépolymérise nettement, le liquide bout très fort et l'on peut recueillir avec une grande facilité de l'aldéhyde pure et sèche. La dépolymérisation de la paraldéhyde a déjà été observée par M. M. Kekulé et Zincke [1]) sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure de carbone, de l'acide sulfurique, etc. je vais y ajouter les faits suivants.

Quand on mêle de la paraldéhyde et du chlorure d'acétyle en grammes les poids moléculaires (tous les deux corps purifiés avec beaucoup de soin) et en prenant ses précau-

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. **162**. 138.

tions pour éviter des traces d'humidité, le mélange se refroidit spontanément pendant un certain temps. Voici les observations faites pendant ce temps. Le mélange avait d'abord une température de 20° tandis que la température de l'appartement était de 16°; après cinq minutes on remarquait un abaissement de la température et après un quart d'heure le mélange n'avait que 13°; après un second quart d'heure 11°; après un troisième 10° et cette température se maintint encore un quart d'heure après lequel elle commença à remonter doucement pour atteindre celle de l'appartement environ quatre heures après. Si l'on verse quelques gouttes du mélange dans de l'eau froide on peut, par la potasse, facilement constater dans cette eau la présence de l'aldéhyde ordinaire qui se trahit du reste par son odeur très forte.

Ceci est, pour autant que je sache, la première preuve expérimentale que la dépolymérisation se fait avec absorption de chaleur, ce qu'on était forcé d'admettre jusque là par raisonnement.

Quand on mêle avec les mêmes précautions des poids moléculaires en grammes de la paraldéhyde et du bromure d'acétyle, la température baisse beaucoup plus rapidement, en 3 minutes p. e. de 20° à 5° (température de l'appartement 15°); mais elle remonte alors avec une rapidité étonnante, car après cinq minutes (donc en tout 8') elle avait atteint 92°; le mélange commençait à bouillir et dégageait des torrents d'aldéhyde ordinaire.

Dans les deux cas il se forme en outre surtout en chauffant à 100° et plus, les mêmes combinaisons qu'avec l'aldéhyde ordinaire. J'y reviendrai dans un autre mémoire.

L'anhydride acétique, qui donne aussi le même corps avec la paraldéhyde qu'avec l'aldéhyde ordinaire, fut aussi examiné. Les poids moléculaires en grammes des deux corps furent mêlés ensemble, mais on ne pouvait remarquer aucun abaissement de température. Après deux jours il était impossible de trouver dans le mélange une trace d'aldéhyde ordinaire. Chauffé à 100° il ne donna pas encore d'aldéhyde, mais

lorsque le mélange fut porté à 132° il commença à bouillir et dégagea de l'aldéhyde.

Il me semble que les faits relatés ici donnent le droit de conclure que la paraldéhyde se conduit envers quelques corps, p. e. les métaux alcalins, les bases et quelques sels, comme un corps indifférent analogue aux vrais éthers; tandis que par tous les corps, avec lesquels elle donne des combinaisons identiques à celles que fournit l'aldéhyde ordinaire, elle est d'abord dépolymérisée [1]).

Leide, 31 Octobre 1882.

Postscriptum. J'ai remarqué plus-tard que l'abaissement de température est aussi assez notable, quand on mêle la paraldéhyde avec le chlorure de benzoyle, avec l'acide muriatique (avec le gaz chlorhydrique sec il y a élévation de température) et avec l'acide sulfurique. Cette dernière réaction donne une jolie expérience de cours, surtout si l'on projette l'image du thermomètre sur un écran. On prend deux tubes à essai et dans chacun on place un thermomètre, puis on verse dans l'un un peu d'aldéhyde, dans l'autre de la paraldéhyde; si l'on ajoute ensuite à chaque liquide une goutte d'acide sulfurique on voit le thermomètre monter dans le premier, baisser dans le second.

---

1) Cette dépolymérisation du reste n'est que partielle comme dans les cas observés par M. M. KEKULÉ et ZINCKE l. c.

L'action des anhydrides d'acides sur les aldéhydes, les acétones et les oxydes.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Première partie.

Déjà longtemps je tâche d'obtenir des produits d'addition de chlorures et de bromures d'acides aux aldéhydes, aux acétones et aux oxydes, pour d'autres recherches dont je donnerai un résumé dans un prochain mémoire. Dans le présent je vais communiquer quelques faits que j'ai remarqués et la manière dont il me semble qu'il faut les envisager et expliquer.

Pour mes recherches je choisis d'abord le chlorure de benzoyle, et je le chauffai avec de l'aldéhyde ordinaire au bain-marie pendant six heures, mais je n'obtins qu'une masse poisseuse fortement colorée, parsemée de cristaux et je ne réussis à en isoler d'autre corps bien défini que de l'acide benzoïque. Avec la paraldéhyde le résultat fut absolument le même. Avec la valéraldehyde j'obtins déjà après une heure de chauffage au bain-marie également beaucoup d'acide chlorhydrique, des cristaux d'acide benzoïque et des produits liquides bouillant assez haut et se décomposant partiellement à cette température; je n'ai pas réussi à en isoler un corps bien défini.

L'acétone et le chlorure de benzoyle chauffés ensemble au bain-marie dans un matras scellé donnèrent une masse cristalline qu'on pouvait facilement reconnaître pour de l'acide benzoïque. En ouvrant le matras des torrents de gaz chlorhydrique se dégageaient et du liquide brun dont la masse était imbibée, je pus retirer par des distillations fractionnées les produits ordinaires de condensation de l'acétone. Le même résultat fut obtenu en laissant les deux corps en contact pendant longtemps à la température ordinaire. Plus-tard lorsque Mr. CLAISEN avait annoncé [1]) qu'en laissant en contact le bromure de benzoyle et l'acétone il se forme, à ce qu'il paraît, un produit d'addition cristallisé, j'ai réitéré immédiatement cette expérience, mais je n'ai pu trouver autre chose dans les cristaux que de l'acide benzoïque; tandis que beaucoup d'acide bromhydrique se dégageait et que la partie liquide du produit contenait des produits de condensation de l'acétone [2]).

En faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acétone je n'ai pas mieux réussi, soit au bain-marie, soit à la température ordinaire par un contact prolongé (6 mois); c'est à dire qu'ils ne donnent que de l'acide chlorhydrique et des produits de condensation de l'acétone, notamment l'oxyde de mésityle. Dans le dernier cas la moitié environ des deux corps était encore à l'état libre. Si l'on chauffe l'acétone et le bromure d'acétyle dans des tubes scellés à 125° ceux-ci font régulièrement explosion. Si on laisse ces deux corps en contact à la température ordinaire pendant long-temps (6 mois), il se forme un liquide très épais et fortement coloré dégageant beaucoup d'acide bromhydrique et laissant passer à la distillation environ la moitié avant 120°; en le chauffant plus haut il se décompose. Dernièrement MM. BEILSTEIN et WIGAND [3]) ont communiqué aussi qu'en faisant bouillir l'acétone avec

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1881. p. 2476.

2) Procès-verbal de l'Acad. royale des sciences du 28 Avril 1882.

3) Bull. Soc. chim. de Paris. 38. p. 167.

le chlorure d'acétyle, on obtient de l'oxyde de mésityle. Je rappelle ici que selon M. GEUTHER l'acétone ne se combine non plus à l'anhydride acétique. Je m'en suis également persuadé en réitérant l'expérience, même dans des conditions variées p. e. en y ajoutant de l'acétate de sodium fondu et pulvérisé. Ce fait s'accorde avec les précédents puisque les chlorures et bromures d'acides ne sont que des anhydrides mixtes.

Après tous ces échecs je retournai à des corps connus c'est-à-dire aux produits d'addition du chlorure et du bromure d'acétyle à l'aldéhyde ordinaire. Le premier nous est connu par les travaux de Mr. WURTZ [1]) et par celui de Mr. SIMPSON [2]), le second par un travail de Mr. TAWILDAROFF [3]) qui le décrit comme une combinaison peu stable.

M'étant assuré que l'aldéhyde se polymérise partiellement par le contact avec le chlorure et le bromure d'acétyle [4]) et d'autre part que la paraldéhyde se dépolymérise partiellement [5]) sous cette même influence, il me semblait que je pouvais tout aussi bien partir de la paraldéhyde; néanmoins j'ai fait des essais comparatifs pour m'en persuader.

Quant au produit d'addition de l'aldéhyde et du chlorure d'acétyle il me semble qu'on n'en a jamais déterminé avec exactitude le point d'ébullition, car Mr. WURTZ dit qu'il bout vers 120° et Mr. SIMPSON entre 120° et 124°. Le cas semble

---

1) Ann. d. Chim. et de Phys. [3]. **49**. p. 58.
Compt. rend. **73**. p. 528.

2) Compt. rend. **47**. p. 874.

3) Bull. Soc. chim. de Paris. **22**. p. 365.

4) Pour cela j'ai versé avec précaution le mélange dans de l'eau froide; immédiatement après j'ai neutralisé la solution avec du carbonate de sodium et puis je l'ai distillé. J'obtins deux couches distinctes, l'une d'eau saturée d'aldéhyde et de paraldéhyde, l'autre surnageante de paraldéhyde. En chauffant doucement au bain-marie l'aldéhyde disparaissait et la paraldéhyde, moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, put être séparée facilement.

5) Pour décéler l'aldéhyde je me suis servi de la réaction avec de la potasse.

être le même pour le poids spécifique, sur lequel il y a même contradiction, car Mr. Wurtz dit qu'il est plus dense que l'eau, Mr. Simpson qu'il est plus léger. Dans aucun des mémoires qui traitent ce corps il est question de la densité de vapeur. Comme j'en avais une assez grande quantité j'ai cru devoir en compléter la connaissance en déterminant ces constantes physiques avec exactitude, d'autant plus que j'en avais besoin pour mettre hors de doute l'identité des produits obtenus avec l'aldéhyde et avec la paraldéhyde.

Les deux produits avaient absolument le même point d'ébullition, à savoir 121°5 sous une pression de 746 mm. à 0° (la colonne de mercure du thermomètre étant entièrement plongée dans la vapeur). Le poids spécifique de tous les deux était de 1,114° à 15°. Ni l'un ni l'autre ne déviait le plan de polarisation de la lumière dans un tube de 5 décim. de longueur; ils sont donc inactifs.

J'ai préparé les deux produits en chauffant les poids moléculaires en grammes des deux composants dans des matras scellés au bain-marie pendant six heures. Je les ai seulement purifiés par des distillations fractionnées, plusieurs fois répétées. Tous les deux commençaient à passer à 40° et dans la première goutte du produit obtenu avec la paraldéhyde je pouvais aisément constater, au moyen de la potasse, la présence de l'aldéhyde ordinaire. En ayant soin de ne distiller que très lentement et avec une très petite flamme j'arrivai bientôt à avoir au moins les $^4/_5$ passant entre 120° et 124° dans tous les deux cas. En répétant sur cette partie les distillations fractionnées, j'obtins chaque fois quelques gouttes passant à basse température, sentant le chlorure d'acétyle et émettant des vapeurs blanches à l'air, et quelques gouttes bouillant plus haut, tandis que presque tout le liquide passait à une température constante. Il me sembla donc que le corps se décomposait en petite partie pendant la distillation. Mes observations sont donc conformes à celles de Mr. Simpson.

En outre je ne réussis pas, même en prenant toutes les

précautions possibles, d'obtenir des chiffres assez satisfaisants pour la densité de vapeur, ni selon la méthode de V. MEYER dans la vapeur d'aniline, dans la vapeur du xylène, ou dans celle du bromure d'éthylène, ni selon la méthode de HOFFMANN dans la vapeur d'eau. Cependant les chiffres obtenus selon la dernière méthode étaient les meilleurs. J'obtins dans la vapeur d'aniline 2,32, dans celle du xylène 3,04, dans celle du bromure d'éthylène 3,16, dans la vapeur d'eau à pression faible 3,99 au lieu de 4,25 comme l'exige la formule. C'est pourquoi j'ai distillé l'acétochlorure d'éthylidène dans un petit ballon auquel était adapté un tube d'un mètre environ. Je fixais un thermomètre entièrement dans la vapeur en bas à peu de distance du liquide et un autre en haut à un mètre de distance du premier. Au commencement de la distillation et tandis que le thermomètre d'en bas indiquait le point d'ébullition celui d'en haut ne marquait que 50° à 60°, ensuite il monta jusqu'à la même hauteur à peu près que l'autre. Le résultat fut le même en répétant l'expérience trois fois de suite avec la même quantité de liquide pur, en rejetant chaque fois la partie passant avant 120°. Donc s'il y a dissociation elle n'est que très faible; cependant elle suffit pour expliquer le mauvais résultat des déterminations de la densité de vapeur.

Un traitement à l'eau ne rend pas le corps plus pur, puisqu'il se décompose facilement avec l'eau; on n'en perd qu'une partie. Du reste l'acétochlorure d'éthylidène que j'ai préparé est parfaitement pur, ainsi que l'indique le résultat d'un dosage de chlore, fait en chauffant la substance avec de l'eau et de l'azotate d'argent, en tube scellé au bain-marie. La réaction se fait immédiatement à froid et je n'ai chauffé que pour être sur qu'elle fut complète. Avant de filtrer j'ai ajouté quelques gouttes d'acide azotique; après cela je l'ai laissé digérer à chaud pendant quelques heures afin d'éviter des traces d'argent réduit. Le dosage selon CARIUS avait l'inconvénient qu'il se forma de suite par l'acide azotique concentré un corps, possédant une forte odeur de chloro-

picrine, qui ne se laissait que difficilement oxyder. Voici le résultat obtenu:

trouvé.		calculé.
28,81	Cl.	28,97.

Dans les distillations fractionnées du corps brut j'avais remarqué que le thermomètre ne monta jamais au dessus de 168° à 169°; c'était le point d'ébullition indiqué pour le diacétate d'éthylidène et je présumai donc la présence de ce corps. C'est pourquoi j'ai tâché de l'isoler des parties bouillant au dessus de 125°. Des distillations fractionnées prouvèrent bientôt que la majeure partie passait au dessus de 160° et je réussis à obtenir de 176 gr. d'aldéhyde au moins 25 gr. d'un corps bouillant très constamment à 167° (corrigé) sous une pression réduite à 0° de 744 mm. Le poids spécifique était de 1,073 à 15°.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

trouvé.		calculé pour diacétate d'éthylidène.
49,16	C	49,31
6,95	H	6,85

Pour éliminer tout doute sur l'identité du corps obtenu avec le diacétate d'éthylidène je l'ai comparé à ce corps que j'ai préparé des deux manières, tant en partant de l'aldéhyde, que de la paraldéhyde. Mr. Geuther indique un chauffage de 12 heures à une température de 180° quand on part de l'aldéhyde et une température de 160° quand le point de départ est la paraldéhyde. En chauffant entre 160° et 170° au bain d'huile dans un matras scellé un mélange des poids moléculaires en grammes d'anhydride acétique et de paraldéhyde pendant six heures, il s'était formé beaucoup d'aldéhyde, mais presque pas de diacétate. En chauffant de nouveau à 180° le matras éclata. Réitérant l'expérience je me suis servi de tubes ne contenant que peu du mélange; puis j'ai chauffé en même temps pendant 12 heures à 180° les tubes avec l'aldéhyde et ceux

avec la paraldéhyde et il me paraît que le rendement est meilleur avec l'aldéhyde. En comparant le diacétate ainsi préparé avec celui obtenu dans la réaction du chlorure d'acétyle je n'ai pu trouver la moindre différence; ils avaient sensiblement le même point d'ébullition et le même poids spécifique. L'odeur était faible, mais pas désagréable, rappelant un peu les autres acétines; je n'ai pu décéler une odeur de fumée et d'oignons ainsi que Mr. GEUTHER la décrit; la saveur est amère et l'arrière-goût un peu acre. Comme je ne remarquais pas de décomposition du diacétate pendant la distillation, dont parle Mr. GEUTHER, j'en ai déterminé la densité de vapeur dans les vapeurs d'aniline selon la méthode de V. MEYER et les résultats obtenus s'accordent assez bien avec ceux qu'exige la formule.

Trouvé.	Théorie.
5,08 et 5.13.	5,069.

Dans les distillations fractionnées des parties bouillant plus haut (dérivant du chlorure d'acétyle et de la paraldéhyde) j'observais toujours entre 150° et 160° la formation d'un petit nuage à l'entrée du réfrigérant, comme s'il y avait trace d'une substance se décomposant à cette température, mais je n'ai pas trouvé jusqu'ici ce que c'est.

J'ai examiné aussi la partie du produit brut passant avant 120° qui n'est que très-minime. Elle contenait du chlorure d'acétyle et de l'aldéhyde; c'est pourquoi je l'ai versée lentement dans de l'eau glacée en l'agitant; elle s'y dissolvait complètement et la solution renfermait de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique. J'ai neutralisé la solution avec du carbonate de sodium et je l'ai distillée. Je pensais qu'à côté du diacétate d'éthylidène il se serait formé du chlorure d'éthylidène, mais je dois avouer que je ne l'ai pas trouvé; pourtant il est possible qu'il ait été entrainé par l'acide carbonique pendant la saturation; je répèterai donc cette expérience dès que j'en aurai l'occasion.

J'ai recherché ausi les corps formés dans la dissociation de l'acétochlorure d'éthylidène, mais je n'ai trouvé autre chose que du chlorure d'acétyle et de l'aldéhyde. Ce qui distillait entre 50° et 60° dans l'appareil indiqué ci-avant s'échauffait de lui-même, probablement par la polymérisation de l'aldéhyde sous l'influence du chlorure d'acétyle ou par la recombinaison.

En terminant cette première communication je veux faire remarquer que les corps dont il y a été question ici appartiennent à ceux formés par addition de deux anhydrides et qu'ils montrent tous une tendance plus ou moins grande à se dédoubler par la chaleur dans des corps plus stables, le plus souvent dans les corps générateurs. Tendance qui semble atteindre son maximum chez les acétones où la combinaison semble impossible dans les circonstances ordinaires. Tendance qu'on retrouve de même à plusieurs degrés chez les combinaisons des halogénures d'acides avec les aldéhydes, si l'on se rappelle la combinaison cristallisée du chlorure de benzoyle avec l'aldéhyde benzoïque, celle du chlorure d'acétyle avec l'aldéhyde ordinaire, etc. tandis qu'elle atteint son maximum chez le chlorure de l'acide formique chloré (oxychlorure de carbone) qui semble ne plus se combiner à l'aldéhyde dans les circonstances ordinaires, selon les expériences de MM. Kekulé et Zincke. On retrouve cette même tendance chez quelques anhydrides mixtes d'acide comme nous l'avons remarqué il y a trois ans avec l'anhydride butyrobenzoïque, que j'avais fait préparer de deux manières différentes par un de mes élèves Mr. P. J. Dekkers. En voulant le purifier par distillation, il se dédoublait en anhydride butyrique et anhydride benzoïque. De tels faits du reste ont déjà été observés par M. Gerhardt. C'est à cette même tendance à former des corps plus stables qu'il faudra attribuer, à ce qu'il me semble, les résultats obtenus avec l'épichlorhydrine [1]).

1) Ce Recueil p. 43 et 46.

Dans ce cas pourtant, ainsi que pour la formation du diacétate d'éthylidène ci-dessus indiquée, il reste à savoir si cette réaction a lieu avec les corps tout formés ou seulement quand ils sont à l'état naissant. Dans la seconde partie de ce travail je communiquerai mes expériences instituées pour résoudre cette question.

Leide, Novembre 1882.

EXTRAITS.

Sur l'osmose des sels, considérée en rapport avec la constitution des solutions.

PAR Mr. J. E. ENKLAAR [1]).

Le travail de Mr. J. E. ENKLAAR dont nous allons donner un résumé, a été exécuté par suite de certaines considérations théoriques, énoncées par Mr. LOTHAR MEIJER dans son ouvrage „Sur les théories modernes de la chimie et leur importance pour la statique chimique." Ce chimiste distingué émet l'opinion, que l'étude approfondie des mouvements internes des liquides, de leur frottement, de leur conductibilité et de leur diffusion pourra être d'une grande utilité pour la détermination des poids moléculaires de substances pouvant exister à l'état liquide.

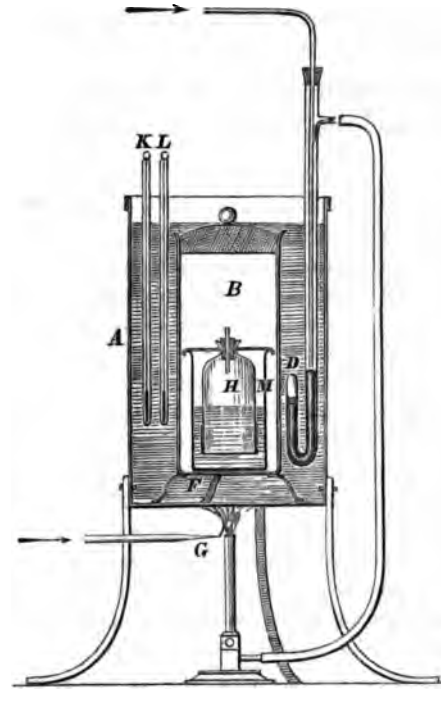
Comme nos connaissances concernant la diffusion des sels en solution laissent encore beaucoup à désirer, Mr. ENKLAAR a pris à tâche de fournir quelques données pouvant servir à résoudre un des problèmes les plus importants de la chimie moléculaire; provisoirement il s'est borné à l'étude de l'intensité des courants osmotiques chez des chlorures.

---

1) Archives Neerlandaises. T. XVII. p. 232 et suiv.

I. MÉTHODE D'OPÉRER.

L'appareil dont s'est servi l'auteur, dans ses expériences sur la diffusion des solutions salines, fut installé dans une cave, à l'abri de la poussière et des courants d'air. Il est représenté dans la figure ci-jointe.



Un tambour en tôle de fer (A) est rempli d'environ 7 litres d'eau. Au fond de ce tambour repose, sur un pont en gaze de cuivre (F), un verre cylindrique (B) à bouchon de verre rodé, ayant une hauteur de 21 c.M. et un diamètre de 8,5 c.M., et entièrement immergé dans l'eau. A côté du verre cylindrique, se trouve un régulateur de température D'ANDREAE (D), servant à amener le liquide environnant à un degré de chaleur déterminé et fixe. Une flamme menue, brû-

lant à l'extrémité d'un tube effilé (G) sert à remplacer la flamme de la lampe, si elle venait à s'éteindre et à la rallumer aussitôt que le gaz afflue de nouveau en quantité suffisante. (Mr. ENKLAAR s'est assuré que ce régulateur fonctionnait admirablement. A l'oeil nu, il était à peine possible de constater une oscillation dans la colonne thermométrique). Les thermomètres R. et L., dont l'un est divisé en dixièmes de degré, font connaître la température de l'eau.

L'appareil à osmose consiste en un petit flacon à col droit, de 150 c.c. de capacité, dont le fond a été enlevé et dont le bord inférieur a ensuite été dressé avec soin. Une membrane tendue, consistant en vessie de lièvre ou de lapin [1])

---

1) Bien que l'auteur inclinât beaucoup à expérimenter sans membrane et à éliminer ainsi l'influence d'un des facteurs en action, il se vit contraint d'y avoir recours, puisqu'aucune des méthodes de diffusion sans membrane, décrites jusqu'ici ne parut se prêter à une détermination exacte de la quantité de sel diffusé. Après de nombreux essais sur le choix de la membrane, il se fixa sur la vessie de lapin ou de lièvre, qui, transparente et extrêmement fine, si elle est débarrassée de toute trace d'impureté au moyen de traitements prolongés par l'eau, l'alcool et l'éther, satisfait à toutes les conditions requises et laisse bien loin en arrière le papier-parchemin. Cependant il est à remarquer, que le changement de membrane exerçait, au début, une influence assez sensible sur la marche de la diffusion et qu'une membrane n'acquérait son maximum de pouvoir transmissif qu'après avoir servi quelque temps à des expériences d'osmose. Il paraissait aussi que le maximum n'était pas atteint pour tous les sels avec la même rapidité. La dessiccation de la membrane exerçait sur l'intensité des courants osmotiques une influence remarquable. Une vessie de lièvre, qui avait séché longtemps à la température ordinaire, fut employée à trois expériences consécutives; dans chacune desquelles le flacon recevait 1.4615 gr. de chlorure de sodium.

Il passa successivement 0.4716, 0.4858 et 0.5071 gr. de chlore par la membrane, après quoi le courant osmotique devint constant.

Il importe beaucoup de choisir pour les expériences des vessies d'animaux de la même espèce et du même âge, de veiller à ce que la membrane reste toujours à une distance constante du fond du verre à précipiter, dans lequel le flacon est suspendu et surtout d'apporter la plus grande attention au degré de tension de la membrane.

La connaissance de tous ces détails est nécessaire pour pouvoir se rendre compte des écarts entre les résultats obtenus avec des membranes diverses, consignées dans les tableaux I et II.

remplace le fond du verre. Le col du flacon est fermé par un bouchon de liège, à travers lequel passe un petit tube capillaire. Après avoir introduit dans le flacon 50 c.c. d'une solution saline, on le suspend, à l'aide d'une petite plaque de cuivre, dans un verre à précipiter (M), qui n'est pas beaucoup plus large que lui, et qui contient 100 c.c. d'eau distillée. On retire ensuite le verre cylindrique (B) de l'eau chauffée du tambour et on y introduit le verre à précipiter avec son contenu. Après avoir bien fermé le verre cylindrique, on le replace finalement dans le tambour et on note le temps. Les choses ainsi disposées, on laissait l'osmose s'opérer pendant 6 heures. Au bout de ce temps, l'expérience était interrompue et le contenu du verre à précipiter était examiné. Cet examen consistait en un titrage sur une partie déterminée du liquide avec une solution d'azotate d'argent à $^1/_{10}$ du titre normal, le chromate de potassium faisant fonction d'indicateur.

Des mesures spéciales étaient nécessaires pour empêcher que des gouttes du liquide ne fussent exprimées à travers la membrane, pendant qu'on retirait le flacon (H) de l'appareil ou qu'on l'y remettait. A cet effet on avait soin de laisser descendre lentement le flacon à diffusion dans l'eau du verre à précipiter (100 c.c.) à mesure qu'on y versait la dissolution saline (50 c.c.), de sorte que les surfaces des liquides dans le verre et dans le flacon restassent toujours au même niveau. De même en retirant au moyen d'un siphon le liquide du flacon, on soulevait celui-ci successivement de façon que la pression hydrostatique restât la même en dedans et en dehors.

Après l'expérience on nettoyait le flacon à l'extérieur au moyen d'un jet d'eau distillée, qui s'écoulait dans le verre à précipiter, on en lavait l'intérieur à différentes reprises avec de petites quantités d'eau, enfin on le suspendait, pourvu d'un peu d'eau, dans un autre verre à précipiter, qui contenait également de l'eau pure, de sorte que le niveau du liquide extérieur et intérieur restât le même. On le laissait

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

III. INFLUENCE RÉCIPROQUE DES SELS PENDANT L'OSMOSE.

Si l'on dissout dans l'eau deux ou plusieurs sels dans des proportions définies et si l'on suppose que ces sels, dans la solution commune, conservent leur vitesse de courant osmotique, et cheminent ainsi indépendamment les uns des autres à travers la membrane, on peut déduire par le calcul la quantité de chlore qui, sous la forme de sels divers, doit passer par la membrane.

L'auteur a fait quelques expériences pour contrôler la justesse de cette supposition en faisant diffuser une solution de deux ou trois sels à travers les membranes déjà décrites plus haut et en comparant entre elles la quantité de chlore qui avait effectivement traversé la membrane et celle qui était obtenue par le calcul.

Le résultat de ses expériences se trouve consigné dans le tableau suivant [1]):

---

1) Durant ces expériences l'auteur a de nouveau déterminé fréquemment l'intensité de l'osmose de chacun des sels pris à part. Il a trouvé ainsi, que la nouvelle vessie de lapin B, était pour le chlorure de potassium et surtout pour les chlorures d'ammonium et de sodium moins perméable que la vessie A. Pour le chlorure d'ammonium le pouvoir transmissif augmenta ensuite un peu, comme le montre la détermination du chlore dans l'expérience 23.

Si l'on compare entre elles les quantités de chlore passant sous la forme de KCl, NaCl et AzH_4Cl à travers les membranes diverses (pour 1.4615 gr. de sel sur 50 c.c.) pendant 6 heures, on voit des différences notables comme l'indique le tableau suivant:

	Vessie de lapin A. t = 30°.5 C.	Vessie de lapin C. t = 30°.5 C.	Vessie de lièvre A. t = 35.5 C.
Cl sous la forme de KCl	0.5106 gr.	0.4752 gr.	0.5106 gr.
" " " " " NaCl	0.4007 "	0.3971 "	0.4007 "
" " " " " AzH_4Cl	0.5744 "	0.5319 " exp. 22 0.5425 " plus-tard exp. 23 et 24.	0.5638 "

L'osmose avec la vessie de lièvre A se maintint ensuite au même degré d'intensité. Une détermination toutefois, faite après l'exécution de l'expérience 36, montra un leger changement dans la vitesse du courant osmotique. En effet les quantités de chlore passant par la membrane dans les mêmes conditions, étaient les suivantes:

Cl sous la forme de KCl	0.5142 gr.
" " " " " NaCl	0.4042 "
" " " " " AzH_4Cl	0.5620 "

Pour les expériences postérieures on employa toujours la même vessie de lièvre.

TABLEAU II.

empérature du tambour 30°.5 C.; dans les exp. 20—24 et 38—41; 35°.5 dans les exp. 25—37; durée de l'osmose 6 heures).

sels an- c.c. de la saline.	Quantité de chlore qui a traversé la membrane.	Quantité de chlore calculée.	Différence.	Quantité de Cl que chacun des sels mélangés laisse passer à travers la membrane.	Espèce de la membrane employée
:. de NaCl „ KCl	0.9113 gr.	0.9113 gr.	0	NaCl : 0.5106gr. KCl : 0.4007 „	Vessie de lapin A
„ „ „ AzH_4Cl	0.9787 „	0.9751 „	0.0036 gr.	KCl : 0.4007 „ AzH_4Cl : 0.5744 „	„ „ „
„ KCl „ AzH_4Cl	0.9290 „	0.9290 „	0	KCl : 0.3971 „ AzH_4Cl : 0.5319 „	„ „ B
„ NaCl „ AzH_4Cl	1.0159 „	1.0177 „	0.0018 „	NaCl : 0.4752 „ AzH_4Cl : 0.5425 „	„ „ „
„ KCl „ NaCl „ AzH_4Cl	1.4148 „	1.4148 „	0	KCl : 0.3971 „ NaCl : 0.4752 „ AzH_4Cl : 0.5425 „	„ „ „
„ NaCl „ KCl	0.9149 „	0.9113 „	0.0036 „	NaCl : 0.5106 „ KCl : 0.4007 „	Vessie de lièvre A
„ NaCl „ KCl	0.1808 „	0.1822 „	0.0014 „	NaCl : 0.1021 „ KCl : 0.0801 „	„ „ „
„ NaCl „ KCl	0.4539 „	0.4556 „	0.0017 „	NaCl : 0.2553 „ KCl : 0.2003 „	„ „ „
„ NaCl „ AzH_4Cl	0.5390 „	0.5372 „	0.0018 „	NaCl : 0.2553 „ AzH_4Cl : 0.2819 „	„ „ „
„ NaCl „ AzH_4Cl	1.0762 „	1.0744 „	0.0018 „	NaCl : 0.5106 „ AzH_4Cl · 0.5638 „	„ „ „
„ NaCl „ KCl „ AzH_4Cl	0.7321 „	0.7375 „	0.0054 „	NaCl : 0.2553 „ KCl : 0,2003 „ AzH_4Cl : 0.2819 „	„ „ „
„ NaCl „ KCl „ AzH_4Cl	0.2978 „	0.2949 „	0.0029 „	NaCl : 0.1021 „ KCl : 0.0801 „ AzH_4Cl : 0.1127 „	„ „ „
„ KCl „ AzH_4Cl	0.4872 „	0.4822 „	0.0050 „	KCl : 0.2003 „ AzH_4Cl : 0.2819 „	„ „ „
„ NaCl „ $CaCl_2$	0.5149 „	0.5113 „	0.0036 „	NaCl ; 0.2553 „ $CaCl_2$: 0.2560 „	„ „ „
„ KCl „ $CaCl_2$	0.5177 „	0.5172 „	0.0005 „	KCl : 0.2612 „ $CaCl_2$: 0.2560 „	„ „ „
„ AzH_4Cl „ $CaCl_2$	0.5354 „	0.5379 „	0.0025 „	AzH_4Cl : 0.2819 „ $CaCl_2$: 0.2560 „	„ „ „
„ AzH_4Cl „ $MgCl_2$	0.5833 „	0·5868 „	0.0035 „	AzH_4Cl : 0.2810 „ $MgCl_2$: 0.3058 „	„ „ „
„ $CaCl_2$ „ $MgCl_2$	0.5319 „	0.5363 „	0.0044 „	$CaCl_2$: 0.2305 „ $MgCl_2$: 0.3058 „	„ „ „
„ AzH_4Cl „ $MgCl_2$	0.5742 „	0.5772 „	0.0030 „	AzH_4Cl : 0.2023 „ $MgCl_2$: 0.3749 „	„ „ „
„ KCl „ $MgCl_2$	0.5798 „	0.5808 „	0.0010 „	KCl : 0.2059 „ $MgCl_2$: 0.3749 „	„ „ „
„ KCl „ $MgCl_2$	0.5337 „	0.5417 „	0.0080 „	KCl : 0.2836 „ $MgCl_2$: 0,2581 „	„ „ „
„ KCl „ $MgCl_2$	0.5326 „	0.5417 „	0,0091 „	KCl : 0.2836 „ $MgCl_2$: 0.2581 „	„ „ „

En comparant entre eux les résultats consignés dans le tableau II on voit:

que dans les expériences 20—39 les écarts entre les quantités de chlore trouvées et calculées ne sont pas très grands en général; on peut estimer qu'ils sont compris dans les limites des erreurs d'observation,

que, au contraire, il y a un écart assez considérable dans les résultats des expériences 40 et 41, écart surtout remarquable si l'on prend en considération l'accord assez satisfaisant entre les quantités de chlore trouvées et calculées dans l'expérience 39, qui a été faite avec les mêmes sels que ceux qui paraissent dans les deux expériences suivantes:

La concordance des résultats chez les mélanges de sels employés dans les expériences 20—38 pourrait s'expliquer de plus d'une manière.

1°. Il se pourrait que la vitesse osmotique d'un ou de plusieurs des sels diminuât dans le même rapport où augmentât celle des autres.

2°. Il pourrait se former des sels doubles ayant une vitesse osmotique moyenne conforme au résultat obtenu.

La première supposition semble inadmissible; en effet rien ne porte à croire que les sels exerceraient les uns sur les autres une influence si singulière. Quant à la seconde elle peut être rejetée pour les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium, qui, comme on le sait n'exercent qu'une faible attraction moléculaire l'un sur l'autre. Les expériences montrent clairement que, malgré les grandes différences du degré de dilution, la vitesse du courant osmotique du mélange reste toujours égale à la somme des vitesses propres aux sels mélangés. En ce qui concerne ces trois chlorures on est donc en droit de supposer: que chacun des sels conserve, dans la solution commune, sa vitesse osmotique propre. Cependant pour acquérir plus de

certitude à ce sujet, il conviendrait de répéter les expériences sur ces sels dans des circonstances et dans des proportions très variées.

Les résultats des expériences faites avec des mélanges de sels où le chlorure de calcium est combiné au chlorure d'ammonium et aux chlorures des métaux alcalins laissent plus de doute. On serait conduit à étendre l'hypothèse énoncée ci-dessus à ces sels et d'attribuer à des erreurs d'observation les écarts entre les quantités de chlore trouvées et calculées; toutefois l'auteur lui-même croit que ses observations sur ce genre de mélanges ne sont pas suffisantes, ni quant au nombre ni quant à la diversité, pour légitimer une pareille conclusion, d'autant plus que les résultats obtenus avec les combinaisons examinées dans les expériences où entre le chlorure de magnésium montrent qu'il faut être prudent dans l'appréciation des faits.

En effet les résultats des expériences 38 et 39, où on a uni une molécule de $MgCl_2$ à une molécule de AzH_4Cl et de KCl, et ceux de l'expérience 36, où en proportion du chlorure d'ammonium, on a pris un excès de $MgCl_2$ montrent encore un accord satisfaisant avec l'hypothèse énoncée, tandis qu'au contraire dans les expériences 40 et 41, où on a pris un mélange de deux molécules de KCl sur une molécule de $MgCl_2$ on trouve des écarts entre les quantités de chlore trouvées et calculées, trop grands pour qu'on puisse les imputer aux erreurs d'observation.

Si l'on se rappelle maintenant, que le chlorure de magnésium forme avec les chlorures des métaux alcalins des sels doubles bien cristallisés, la supposition ne semble pas hasardée, que dans l'expérience 40 et 41 les écarts observés doivent être attribués à l'influence des forces moléculaires exercée par les sels mélangés l'un sur l'autre.

L'auteur a tâché de donner une explication de ces écarts. Il suppose que dans les expériences 39 et 40 les deux chlorures se sont unis dans les proportions du mélange qu'on avait fait et il admet que les molécules ainsi formées pos-

sèdent des vitesses osmotiques moléculaires, inversement proportionnelles aux poids moléculaires.

Si en partant des ces hypothèses on calcule le produit du poids moléculaire par le nombre relatif des molécules de sel qui ont traversé la membrane, on obtient le résultat, consigné dans le tableau suivant:

TABLEAU III.

Température du tambour = 30°.5 C.; durée de l'osmose = 6 heures.

Quantité de sel anhydre sur 50 c.c. de la solution saline, contenus dans le flacon.	Quantité de chlore qui a traversé la membrane.	Nombre relatif des molécules de sel qui ont traversé la membrane.	Poids moléculaire des sels.	Produits du poids moléculaire par le nombre relatif des mol. de sels qui ont traversé la membrane.	Espèce de la membrane employée.
42. 1,6899 gr. de $MgCl_2$, KCl	0.5798 gr.	54.5	169.49	9237.2	Vessie de lièvre A
43. 1.6899 „ „ „ 2 KCl	0.5380 „	37.9	244.06	9249.2	„ „

On voit que les produits obtenus s'accordent très-bien entre eux.

Si l'on calcule de la même manière, que dans la composition du tableau III, le nombre relatif des molécules, que 1.6899 gr. de chlorure de magnésium laissent passer, dans les mêmes circonstances, à travers la membrane on trouve que les sels désignés dans les expériences 42 et 43 possèdent, comparés au chlorure de magnésium, des vitesses osmotiques un peu plus grandes qu'il ne faudrait si ces vitesses sont en raison inverse des poids moléculaires. Comme on le verra dans la suite ce n'est pourtant pas le poids moléculaire seul, qui détermine la vitesse du courant osmotique.

Jetons encore un regard sur le tableau III. On voit que dans les expériences, inscrites sous les numéros 33 à 40 les résultats ne montrent aucun désaccord avec l'hypothèse énoncée p. 260, bien qu'on aît pu constater l'existence de sels doubles pour plusieurs des chlorures examinés. La

différence entre ces mélanges et ceux qui sont composés en partie de chlorure de magnésium, peut provenir de ce que les molécules complexes formées par les sels des expériences 33—40 laissent passer à travers la membrane tout juste autant de chlore que l'eussent fait les molécules constituantes, si celles-ci étaient restées séparées, chacune avec sa vitesse osmotique propre.

Des recherches ultérieures devront apprendre chez quels mélanges de sels et dans quelle mesure la vitesse du courant osmotique éprouve l'influence de la formation de groupes de molécules. Le travail, ébauché par Mr. ENKLAAR doit être continué sur une échelle beaucoup plus grande avant que l'hypothèse, dans son énoncé général, puisse acquérir un haut degré de probabilité. L'auteur espère pouvoir publier bientôt les résultats d'expériences très multipliées, qu'il a entreprises dans ce sens.

IV. GRANDEUR ABSOLUE DE LA VITESSE DU COURANT OSMOTIQUE DES SELS.

Mr. LOTHAR MEIJER, dans l'ouvrage déjà cité, admet que la vitesse des molécules à l'interieur des liquides décroît en général, lorsque le volume moléculaire et par suite le poids moléculaire augmentent, de même que cela en est le cas chez les gaz; il ajoute en même temps: que l'expression exacte de la loi de cette dépendance n'est pas encore trouvée.

Mr. ENKLAAR a voulu constater par l'expérience s'il existe réellement une relation si simple entre les quantités des différents sels, qui dans les mêmes circonstances passent par la membrane et les poids moléculaires respectifs, qu'on pourrait la formuler de la manière suivante:

> Les vitesses osmotiques moléculaires des sels, qui de leurs solutions passent dans l'eau pure, sont en raison inverse des poids moléculaires.

A cet effet il a fait des expériences de diffusion selon la méthode décrite avec les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux; de la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour la décomposition du sel qui a passé par la membrane on pouvait déduire le nombre relatif des molécules qui traversent la membrane pour une même quantité de sel employé, soumise à la diffusion. Le produit de ce nombre par le poids moléculaire de la substance donne la quantité de sel qui a traversé la membrane. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau suivant:

TABLEAU IV.

Durée de l'osmose 6 heures.

Quantité de sel anhydre sur 50 c.c. de solution saline, contenus dans le flacon.	Température du tambour.	C C. de solution argentique, nécessaires pour la décomposition du sel passé par la membrane, calculés pour 1.4615 gr. de sel diffusé.	Nombre relatif des molécules, qui traversent la membrane calculé pour 1.4615 gr. de sel diffusé.	Poids moléculaire des sels.	Quantité de sel, qui traverse la membrane calculée pour 1 4615 gr. de sel diffusé.	Espèce de la membrane employée.
44. 1,4615 gr. de NaCl	30°.5 C.	141	141	58.46	0.8243 gr.	Vessie de lièvre A
45. 1.4615 „ KCl	30°.5 „	114	114	74.57	0.8501 „	„ „
46. 1.4615 „ AzH_4Cl	30°.5 „	156	156	53.46	0.8340 „	„ „
47. 1.3033 „ $CaCl_2$	30°.5 „	142.9	71.45	110.92	0.7925 „	„ „
48. 1.5068 „ $MgCl_3$	30°.5 „	163.4	81.7	94.92	0.7755 „	„ „
49. 2.04 „ $SrCl_2$	30°.5 „	101.7	50.85	158.42	0.8056 „	„ „
50. 2.1571 „ $BaCl_2$	30°.5 „	77.2	38.6	207.92	0.8026 „	„ „
51. 1.4615 „ NaCl	35°.5 „	145	145	58.46	0.8477 „	„ „
52. 1.4615 „ KCl	35°.5 „	114	114	74.57	0.8501 „	„ „
53. 1.4615 „ AzH_4Cl	35°.5 „	158.5	158.5	53.46	0.8473 „	„ „
54. 1.3033 „ $CaCl_2$	35°.5 „	145.8	72.9	110.92	0.8086 „	„ „
55. 1.5068 „ $MgCl_2$	35°.5 „	167.3	83.65	94.92	0.7940 „	„ „
56. 2.04 „ $BaCl_2$	35°.5 „	104.6	52.3	158.42	0.8285 „	„ „
57, 2.1571 „ $SrCl_2$	35°.5 „	78.6	39.3	207.92	0.8171 „	„ „

En comparant les quantités de sel qui traversent la membrane pour une même quantité de sel diffusé, on voit qu'elles ne diffèrent pas beaucoup entre elles; néanmoins elles sont

loin d'être parfaitement égales, comme cela devrait être le cas si les vitesses osmotiques moléculaires ne dépendaient, de la manière présumée, que des poids moléculaires. En distribuant les sels en groupes, d'après le nombre d'atomes de chlore que leur molécule contient, on reconnaît que, dans les limites des groupes, les écarts de la loi ne sont pas très grands. Cela éveille l'idée qu'il y a encore d'autres forces en jeu (l'influence de la chaleur, la forme des molécules, la nature de la membrane etc.). Cependant il est clair que le poids moléculaire est le facteur qui influence le plus la vitesse osmotique.

Mr. Enklaar a déjà fait quelques tentatives pour alourdir les molécules de sel par l'adjonction d'autres molécules, pour déterminer le changement qui en résulte dans la vitesse osmotique moléculaire. Ces expériences, toutefois, sont encore trop peu nombreuses pour autoriser des conclusions.

V. APPLICATION DES HYPOTHÈSES ET DES LOIS CI-DESSUS ÉNONCÉES A LA RECHERCHE DE LA CONSTITUTION DES DISSOLUTIONS.

La loi de la proportionnalité et l'hypothèse de l'indépendance des sels, dans le phénomène de l'osmose, peuvent jusqu'à un certain degré nous éclairer au sujet de certains changements chimiques qui s'accomplissent dans les liquides, entre autres sur la question, s'il y a décomposition partielle ou totale dans des solutions aqueuses de deux sels mélangés.

L'auteur a commencé une série d'expériences dans cette direction et a étudié provisoirement les mélanges de sels, composés d'azotate de potassium et de chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux. Le tableau suivant contient les résultats de ces expériences:

TABLEAU V.

Température du tambour = 30°.5 C.; durée de l'osmose = 6 heures.

Quantité des sels anhydres sur 50 c.c. de la solution saline, contenus dans le flacon.	Quantité de chlore qui a traversé la membrane.	Quantité de chlore qui doit traverser la membrane si les sels originels subsistent dans la solution.	Quantité de chlore qui doit traverser la membrane s'il se forme du chlorure de potassium et les azotates respectifs.	Espèce de la membrane employée.
58 (0.7307 gr. de AzH_4Cl / 0.7318 „ „ $KAzO_3$)	0.2837 gr.	0.2810 gr.	0.2814 gr.	Vessie de lièvre I
59 (0.7307 „ „ $NaCl$ / 1,264 „ „ $KAzO_3$)	0.2588 „	0.2500 „	0.2577 „	„ „
60 (0.6516 „ „ $CaCl_2$ / 1.188 „ „ $KAzO_3$)	0.2411 „	0.2260 „	0.2422 „	„ „
61 (0.6516 „ „ $CaCl_2$ / 0.731 „ „ $KAzO_3$)	0.2376 „	0.2260 „	0.2360 „	„ „
62 (1.3018 „ „ $MgCl_2$ / 2.77 „ „ $KAzO_3$)	0.5461 „	0.5163 „	0.5657 „	„ „
62 (0.6509 „ „ $MgCl_2$ / 1.385 „ „ $KAzO_3$)	0.2748 „	0.2581 „	0 2828 „	„ „
64 (0.6509 „ „ $MgCl_2$ / 1.385 „ „ $KAzO_3$)	0.2730 „	0.2581 „	0.2828 „	„ „
65 (0.6509 „ „ $MgCl_2$ / 2.923 „ „ $KAzO_3$)	0.2819 „	0.2581 „	0.2828 „	„ „
66 (0.6509 „ „ $MgCl_2$ / 2.923 „ „ $KAzO_3$)	0.2798 „	0.2581 „	0.2828 „	„ „
67 (0.6509 „ „ $MgCl_2$ / 2.923 „ „ $KAzO_3$)	0.2801 „	0.2581 „	0.2828 „	„ „

En comparant les valeurs inscrites dans la 2me, 3me et 4me colonne, on remarque que l'expérience 58 ne fournit pas les données nécessaires pour décider, si le chlorure d'ammonium a persisté comme tel ou s'il a été changé partiellement en chlorure de potassium. En effet la différence entre les quantités de chlore dans la 3me et 4me colonne est trop petite pour trancher la question. Le résultat prouve toutefois que l'azotate n'a pas exercé d'influence sur la vitesse osmotique du chlorure.

Dans les expériences 59 et 60 il y a eu évidemment une double décomposition; l'azotate de potassium dans ces expériences avait été ajouté en quantité précisément suffisante pour décomposer tout le chlorure.

Dans l'expérience 61 la quantité d'azotate de potassium mêlée au chlorure de calcium suffisait seulement à décomposer environ 60 % de ce dernier. Le chiffre 0,2360 a été calculé pour le cas où l'azotate de potassium serait changé totalement en chlorure.

Il est digne de remarque que le chlorure de magnésium et les sels de potassium présentent encore ici une déviation de la règle observée. Cela ressort des considérations suivantes: Dans les expériences 62, 63 et 64 on avait ajouté autant d'azotate qu'il en fallait pour la transformation complète du chlorure de magnésium. Comme la vitesse osmotique du chlorure de magnésium est moindre que celle du chlorure de potassium les chiffres du tableau indiquent, que le premier de ces sels n'a été décomposé qu'en partie. Ce résultat singulier exigeait une confirmation ultérieure. Dans deux expériences (63 et 64) on réduisit la concentration de la solution de moitié. Le résultat, comme on le voit, est parfaitement conforme à celui de l'expérience 62. Ensuite dans les expériences 65—67 on soumit à l'osmose un mélange de chlorure de magnésium avec un excès d'azotate de potassium (plus de 4 mol. de $KAzO_3$ sur 1 mol. de $MgCl_2$). Cette fois, les résultats le montrent, tout le chlorure de magnésium fut transformé en chlorure de potassium.

Les faits observés plaident en faveur de l'hypothèse énoncée ci-dessus, que les écarts observés avec les solutions, où le chlorure de magnésium trouve des sels de potassium, sont dûs à la formation d'un sel double $nMgCl_2$, $mKCl$, sel probablement plus stable que chacun des sels constituants. Rappelons que cette stabilité relative se retrouve dans la solution du chlorure magnésico-ammonique, qui n'est pas décomposé par les carbonates alcalins.

Il ressort des résultats obtenus par Mr. ENKLAAR que l'étude de l'osmose est un excellent moyen de pénétrer dans la constitution des solutions, qui ne se dévoile pas par les moyens, souvent en usage chez les chimistes, pour séparer des corps se trouvant ensemble en solution. La formation de cristaux, par exemple, d'un mélange de sels en solution, ne pourra jamais nous apprendre si les sels obtenus à l'état solide préexistaient dans la solution ou étaient formés par la double décomposition des sels primitifs, tandis que l'osmose donne là-dessus des indications plus sûres.

APPENDICE.

SUR L'INFLUENCE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LA VITESSE OSMOTIQUE DU CHLORURE DE SODIUM.

Les expériences de Mr. ENKLAAR sur des mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium furent exécutées avec le même appareil qui a été décrit p. 253; la température était toujours de 30°.5, la durée de l'osmose de 6 heures; la membrane aussi était restée la même. Par une détermination préalable de la vitesse osmotique de l'acide chlorhydrique l'auteur trouva que 0.5513 Gr. d'acide chlorhydrique traversaient la membrane, lorsque le flacon à osmose contenait 0.9115 Gr. de cet acide. Quant au sel marin, il constata que sa vitesse osmotique n'avait éprouvé qu'un léger changement.

Les tableaux suivants font connaître les résultats obtenus sur les mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium [1]).

---

[1]) Il va sans dire que l'auteur a dû doser séparément les deux substances employées. Sa méthode est décrite dans le mémoire original.

TABLEAU VI.

Quantité des stances sur 50 c.c. liquide contenus dans le flacon.		Quantité de NaCl et de HCl qui a traversé la membrane.		Quantité de NaCl et de HCl qui doit traverser la membrane suivant le calcul.		Différence entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul.	
		NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
Cl l	1.4615 gr. 0.9115 „	0.8243 gr.	0.5345 gr.	0.8301 gr.	0.5513 gr.	0.0058 gr.	0.0168 gr.
Cl l	1.4615 „ 0.5496 „	0.8079 „	0.3208 „	0.8301 „	0.3307 „	0.0222 „	0.0099 „
Cl l	1.4615 „ 0.3646 „	0.8184 „	0.2087 „	0.8301 „	0.2205 „	0.0117 „	0.0118 „
Cl l	1.4615 „ 0.1823 „	0.8102 „	0.1058 „	0.8301 „	0.1102 „	0.0199 „	0.0044 „
Cl l	1.4615 „ 0.07292 „	0.8067 „	0.0436 „	0.8301 „	0.0441 „	0.0234 „	0.0005 „
Cl l	1.4615 „ 0.0182 „	0.8067 „	—	0.8301 „	—	0.0234 „	—

TABLEAU VII.

Quantité des substances sur 50 c.c. de liquide contenus dans le flacon.	Quantité de NaCl qui a traversé la membrane.	Quantité de NaCl qui doit traverser la membrane suivant le calcul.	Différence entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul.
NaCl 0.73075 gr. HCl 0.45575 „	0.33905 gr.	0.41505 gr.	0.02600 gr.
NaCl 0,73075 „ HCl 0.07292 „	0.38934 „	0.41505 „	0.02571 „
NaCl 0.73075 „ HCl 0.00734 „	0.39753 „	0.41505 „	0.01752 „
NaCl 0.73075 „ HCl 0.00183 „	0.4209 [1] „	0.41505 „	0.00585 „

[1]) D'après ce dernier chiffre il est probable que la vitesse osmotique du NaCl a encore un peu augmenté.

Des chiffres contenus dans ces tableaux on peut déduire les conclusions suivantes:

1°. Lorsque le sel marin et l'acide chlorhydrique passent, d'une solution commune à travers la membrane, dans l'eau pure, leurs vitesses osmotiques sont plus faibles que celles qu'ils présentent quand ils sont soumis à l'osmose chacun séparément. Ils ne traversent donc pas la membrane indépendamment l'un de l'autre.

2°. L'influence exercée par l'acide chlorhydrique sur la vitesse du courant osmotique du sel marin ne varie que peu avec les quantités de l'acide. Une proportion très minime d'acide chlorhydrique suffit pour exercer cette influence.

3°. Les quantités d'acide chlorhydrique qui, d'une solution de sel marin de concentration déterminée, passent à travers la membrane dans l'eau pure, sont proportionnelles aux quantités d'acide chlorhydrique que la solution renfermait au début de l'expérience.

On s'assure immédiatement que la relation exprimée en 3° est impliquée dans les chiffres du tableau VII en calculant combien dans chaque expérience, il a passé d'acide chlorhydrique à travers la membrane pour 0.07292 gr. de cet acide contenu dans le flacon. Le tableau VIII contient les résultats de ce calcul.

TABLEAU VIII.

Quantité des substances sur 50 c.c. de liquide contenus dans le flacon.	Quantité de HCl qui a traversé la membrane.	Quantité de HCl qui, pour 0.07922 gr. dans le flacon à osmose a traversé la membrane.
NaCl 1.4615 gr. HCl 0.9115 „	0.5345 gr.	0.04276 gr.
NaCl 1.4615 „ HCl 0.5469 „	0.3208 „	0.04277 „
NaCl 1.4615 „ HCl 0.3646 „	0.2087 „	0.04176 „
NaCl 1.4615 „ HCl 0.1823 „	0.1058 „	0.04230 „
NaCl 1.4615 „ HCl 0.07292 „	0.0436 „	0.04360 „

Les Hydrates de la Glucine[1]).

PAR Mr. J. M. VAN BEMMELEN.

L'auteur a trouvé, que l'on obtient différents hydrates de la glucine, selon qu'on les précipite de la solution alcaline, étendue d'eau, par l'ébullition, ou de la solution d'un sel par l'ammonique. Il les nomme α et β.

L'hydrate gélatineux β fut obtenu de la manière suivante: un hydrate de glucine (provenant de M. Trommsdorff à Erfurt) fut dissous dans l'acide chlorhydrique; on ajouta de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution fut presque neutralisée et l'on précipita par l'ébullition l'oxyde ferrique avec un peu de glucine. Après avoir filtré on versa le liquide dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, et on évapora la solution, après une nouvelle filtration, dans une grande capsule de platine. On traita le résidu avec de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium; on ajouta de l'eau chaude et on filtra de nouveau par un entonnoir de platine. Par le refroidissement le liquide déposa le fluorure double de glucinium et de potassium, qui fut décomposé par l'acide sulfurique. On précipita la glucine de la solution de son sulfate par l'ammoniaque, et on lava le précipité à l'eau froide et à l'abri de l'air.

La substance fut desséchée, dans un courant d'air privé d'acide carbonique, et réduite en poudre fine. L'analyse donna la formule suivante: BeO, 1,61 H_2O, 0,025 CO_2; malgré les précautions prises une petite quantité d'acide carbonique avait donc été absorbée.

L'hydrate, qui avait été lavé et desséché à l'air, à la température ambiante, contenait à peu près la même quantité d'acide carbonique. Sa composition correspondait à la formule BeO, 2,63 H_2O, 0,05 CO_2.

1) Journal für praktische Chemie N. F. **26**, p. 227.

L'auteur prépara l'hydrate granuleux α en dissolvant l'hydrate β dans l'acide sulfurique et en y ajoutant un excès de potasse; la solution alcaline fut délayée d'eau et déposa par l'ébullition l'hydrate α, qui fut lavé à l'eau chaude. Il ne contenait pas d'acide carbonique.

Cet hydrate est une poudre très-fine, qui ne se décompose pas jusqu'à 200°. A cette température une dissociation commence, qui est à peine appréciable entre 200° et 210°, mais qui augmente entre 210° et 220° — environ à 215° —, de sorte que dans un délai relativement court une demie molécule d'eau s'est dégagée. La décomposition continue à cette température, de même qu'à 250°—300°, mais très-lentement. Les dernières parties d'eau ($^1/_{10}$ de molécule) ne sont dégagées qu'en chauffant au rouge; pour enlever les dernières traces on doit même chauffer au rouge vif.

L'hydrate α, qui a été chauffé à 215°—220°, et qui renferme, comme nous l'avons dit, à peu près BeO. $^1/_2$ H_2O, absorbe à 15°, dans l'air saturé d'eau, encore environ une molécule d'eau, mais il la perd de nouveau complétement dans l'air sec. La glucine, qui a été chauffée au rouge se comporte de la même manière; après avoir été chauffée au rouge vif elle a perdu sa force attractive pour l'eau. La glucine calcinée ne se dissout qu'à chaud dans l'acide sulfurique étendu.

L'hydrate β est une poudre fine, qui contient des quantités variables d'eau. Il en attire une quantité considérable à la température ambiante, dans une atmosphère saturée d'eau; il retient cette faculté après avoir été chauffé à 100°.

En chauffant à 150°—180° cet hydrate renferme BeO. H_2O; entre 180°—200° sa composition reste la même. Au dessus de 200°, environ à 215°, il subit la même dissociation que l'hydrate α, seulement la déshydratation semble avancer encore plus lentement. La base partiellement anhydre attire un peu plus d'eau, d'une atmosphère qui en est chargée, que la base α, qui se trouve au même degré de décomposition. La plus grande partie de cette eau est perdue cependant dans l'air sec.

Les deux hydrates se comportent différemment dans leur pouvoir d'absorption envers des sels en solution aqueuse. L'hydrate β seul possède ce pouvoir, de même que les hydrates de SiO_2, MnO_2, SnO_2 [1]) et, comme l'auteur l'observa depuis, de même que les hydrates de Fe_2O_3, Al_2O_3 et Cr_2O_3.

L'hydrate de glucine α ressemble beaucoup à l'hydrate de magnésie. (Dans la table de Mr. Mendelejeff le glucinium est le premier, le magnésium le second élément du second groupe). L'auteur prépara l'hydrate de magnésie en précipitant une solution de sulfate de magnésie avec de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique, en filtrant et en lavant à l'abri de l'air. Cet hydrate desséché sur l'acide sulfurique a une composition, qui correspond à la formule $MgO.\ H_2O$, et qui reste la même jusqu'à environ 350°. En le chauffant il perd son eau entre 350° et le rouge sombre. L'hydrate qui a été séché sur l'acide sulfurique, attire assez vite de l'eau à la température ambiante; dans une atmosphère humide il devient $MgO.\ 2{,}6\ H_2O$. Il ne perd pas cette faculté après avoir été chauffé à 200°. Chauffée au rouge la magnésie n'est changée qu'en tant qu'elle n'absorbe dans une atmosphère saturée d'eau que 1.5 molécule d'eau. Elle en retient une molécule jusqu'au delà de 350°.

Après avoir été chauffée plus fort encore (pendant quelques heures dans le fourneau Hempel), la magnésie ne se hydrate plus qu'incomplètement dans une atmosphère humide (la glucine se comporte d'une manière analogue). Si l'on chauffe assez longtemps (20 heures) la magnésie ne s'hydrate plus; après avoir été digérée avec de l'eau elle redevient anhydre en peu de temps à l'air sec.

La glucine β n'a pas une composition, qui permettrait de lui assigner une formule simple, ni à la température ordinaire, ni à une température plus élevée. Elle ressemble en cela aux hydrates gélatineux de Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. L'auteur croit, que déjà lors de la formation de l'hydrate β il ne se

---

[1]) Journal für praktische Chemie N. F. **23**, 324 et 379.

dépose pas une substance homogène, mais un mélange de différents hydrates, qui se comportent différemment à une même température, c. à. d. que chacum a besoin d'une température différente et d'un temps différent, pour être transformé dans le même hydrate inférieur ou l'anhydride. Cela implique, que l'on doit obtenir un mélange de deux ou de plusieurs hydrates à chaque température inférieure à celle, à laquelle l'anhydride est formé. L'auteur a fait des expériences avec de l'alumine, qui ne sont indiquées que provisoirement, et qui confirment cette hypothèse.

La déshydratation peut s'accomplir de différentes manières. Une polymérisation de la glucine peut avoir lieu en donnant naissance à des corps condensés (2(BeO). H_2O etc.); on peut encore admettre qu'une partie de la substance change sa constitution en devenant anhydre. Ces deux procès peuvent aussi avoir lieu en même temps. L'auteur conclut, qu'on ne peut pas encore décider de quelle manière la déshydratation a lieu, vu qu'on a à faire à des actions chimiques d'une très-longue durée; des facteurs, que nous ne connaissons pas encore, y joueront sans doute un rôle.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur des expériences de cours.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Dans ce qui suit on trouvera peu qui soit absolument nouveau. Mon but aussi n'est autre que d'indiquer, comment, par une suite d'expériences assez simples et pour la plupart généralement connues, on peut démontrer à ses auditeurs en peu de temps, et indépendamment des exemples ordinaires, tirés le plus souvent de la chimie inorganique, quelques vérités fondamentales de la chimie.

En admettant que le théorème d'Avogadro soit démontré mathématiquement et en définissant une molécule comme la plus petite particule d'un corps, qui puisse exister individuellement et prendre part à une réaction chimique, et l'atome comme la plus petite particule indivisible d'un élément existant dans des combinaisons, on démontre de la manière suivante, que les molécules d'hydrogène et d'oxygène se composent au moins de deux atomes, ensuite la formule de l'eau, celles du gaz des marais et de l'acide carbonique.

1e Expérience. On fait passer des étincelles électriques par un volume mesuré de gaz des marais et on montre que le volume se double, tandis que le carbone se sépare, et que le gaz formé est de l'hydrogène. Il s'en suit que la quantité d'hydrogène contenue dans une molécule du gaz des marais est une quantité divisible, donc plus qu'un seul atome et que cette quantité forme deux molécules d'hydrogène libre.

2e Expérience. On fait passer une étincelle électrique par un mélange d'un volume de gas des marais et de deux volumes de chlore. Le carbone se sépare et quatre volumes d'un gaz facilement et complètement soluble dans l'eau se sont formés. Ces quatre molécules contiennent l'hydrogène d'une molécule du gaz des marais; cette dernière quantité est donc divisible par quatre. Or le gaz obtenu ne peut contenir dans chaque molécule moins qu'un atome (selon la définition) donc le gaz des marais contient au moins quatre atomes d'hydrogène et, comme il nous est pour le moment impossible de diviser cette quantité sur un plus grand nombre de molécules, on a le droit d'admettre qu'il y a quatre atomes d'hydrogène dans la molécule du gaz des marais. Celle-ci donnant deux molécules d'hydrogène libre il s'en suit que la molécule de l'hydrogène se compose de deux atomes.

3e Expérience. On fait brûler du carbone dans un volume déterminé d'oxygène; le volume restant le même il s'en suit qu'une molécule d'acide carbonique contient une molécule d'oxygène.

4e Expérience. On fait passer des étincelles électriques par un volume mesuré d'acide carbonique pour montrer que le volume s'agrandit.

5e Expérience. On fait passer une étincelle électrique par un mélange de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène pour montrer qu'il se forme deux volumes d'acide carbonique. Ces deux molécules d'acide carbonique contiennent deux molécules d'oxygène et puisqu'on n'en a

ajouté qu'une, la seconde doit avoir été contenue dans les deux molécules d'oxyde de carbone. Or si deux molécules d'oxyde de carbone contiennent ensemble une molécule d'oxygène cette dernière est divisible par deux et contient donc au moins deux atomes et comme on ne connaît pas de méthode pour la diviser sur plus de deux molécules on est en droit d'admettre qu'elle se compose de deux atomes.

Une 6me expérience, celle qui prouve que le volume de de l'acide carbonique se double quand on y fait brûler du charbon, en se transformant en oxyde de carbone, est en plein accord avec ce qui précède.

7me Expérience. On brûle une quantité pesée de carbone pur dans l'oxygène et l'on pèse l'acide carbonique formé et fixé par de la potasse. Il en découle le rapport en poids du carbone et de l'oxygène dans l'acide carbonique: 3 à 8.

8e Expérience. On détermine le poids spécifique de l'acide carbonique par rapport à l'hydrogène. Ceci donne le poids moléculaire de l'acide carbonique et par les résultats de la 7e expérience aussi le poids moléculaire et le poids atomique de l'oxygène.

9e Expérience. On fait passer une étincelle électrique par un mélange d'un volume de gaz des marais et de deux volumes d'oxygène mesuré tant à la température ordinaire qu'à 100°. Il en résulte un volume d'acide carbonique qui contient donc la même quantité de carbone qu'un volume du gaz des marais et la moitié de l'oxygène employé. L'autre moitié, donc une molécule (composée de 2 atomes), a formé avec les quatre atomes d'hydrogène de la molécule du gaz des marais, les deux volumes de vapeur d'eau. Chaque molécule d'eau a donc la formule H_2O.

Si l'on prend la quantité de carbone de la molécule de l'acide carbonique comme un atome on a le poids atomique du carbone = 12 quand H est l'unité.

Puisqu'on a trouvé la composition de l'eau et de l'acide carbonique on a tout ce qu'il faut pour l'analyse élémentaire d'un grand nombre de corps organiques.

C'est surtout sur la seconde expérience que je veux fixer l'attention. Ni l'expérience elle-même, ní le raisonnement ne sont absolument nouveaux. C'est DAVY qui les mentionne au commencement de ce siècle, seulement la forme qu'il lui avait donnée manquait de pratique. Il mêla les deux gaz sur le mercure; or le chlore attaque bien vite ce métal. J'ai eu l'idée de séparer le chlore du mercure par une goutte d'acide sulfurique et Mr. P. VAN ROMBURGH, (mon préparateur, autrefois il y a trois ans) a eu l'obligeance de faire quelques expériences pour déterminer le degré d'exactitude qu'on peut atteindre. Nous avons vu alors qu'en employant un eudiomètre de cours de Mr. HOFFMANN et en mesurant aussi exactement que possible les deux gaz, il restait toujours une petite bulle de gaz non absorbable par l'eau, après l'explosion. Ce n'est qu'en mesurant le chlore un peu largement (toujours entre les limites d'une expérience de cours) qu'on arrive à la faire disparaître. Nous faisons maintenant l'expérience de la manière suivante.

L'eudiomètre de HOFMANN est fixé sur la table, puis nous marquons par un trait la hauteur du mercure dans la branche ouverte, lorsqu'un certain volume de gaz (p. e. 5 cent. cubes) est emprisonné dans l'autre branche et que le mercure se trouve dans les deux branches à la même hauteur. On marque aussi la hauteur du mercure dans la branche ouverte, lorsqu'on a ajouté encore le double volume de gaz et l'on détermine en même temps la quantité de mercure qu'il faut faire sortir de l'appareil pour que le niveau se trouve de nouveau à la même hauteur dans les deux branches. L'on introduit alors le volume déterminé de methane et puis une ou deux gouttes d'acide sulfurique, qui forme après quelques instants une mince couche à la surface du mercure. (Nous préparons le méthane dans un petit tube au moyen de l'acide sulfurique concentré et de quelques gouttes de mercure-méthyle). On enveloppe la branche fermée de l'appareil d'un papier noir, on fait sortir la quantité déterminée de mercure et enfin on y fait arriver assez vite par le robinet,

du chlore bien sec jusqu'à ce que le mercure s'élève dans la branche ouverte à la hauteur déterminée d'avance. Puis on fait passer immédiatement l'étincelle électrique, en prenant toutes les précautions connues, étendre le gaz etc.

Après l'explosion les parois sont couvertes de carbone mais on peut encore très bien distinguer le niveau du mercure. Après avoir mesuré le volume on y fait entrer quelques gouttes d'eau qui absorbent rapidement le gaz formé.

Pour complèter cette série d'expériences on peut y en ajouter trois autres par lesquelles on démontre pour l'azote ce qu'on a démontré pour l'hydrogène et pour l'oxygène, en suivant le même raisonnement.

1e Expérience. On décompose par des étincelles électriques un volume mesuré de cyanogène, en ayant soin de changer continuellement les pôles pour qu'ils ne se couvrent pas trop de carbone. Le volume restant le même une molécule de cyanogène contient une molécule d'azote.

2e Expérience. Dans un volume déterminé de cyanogène, mesuré à 100°, on fait arriver un peu d'acide chlorhydrique concentré (environ un vingtième ou un dixième du volume). On laisse les deux corps en contact jusqu'à ce que le cyanogène soit absorbé et transformé. On y ajoute ensuite un morceau de potasse caustique et on chauffe de nouveau à 100°. L'azote du cyanogène est transformé en ammoniaque, occupant un volume double de celui du cyanogène employé. Une molécule d'azote contient donc une quantité, divisible par deux, ainsi au moins deux atomes.

La 3e expérience est celle de l'analyse eudiométrique du cyanogène au moyen de l'oxygène; on montre les deux volumes d'acide carbonique, de ces deux expériences découle la formule du cyanogène C_2Az_2.

C'est sur la 2me expérience que je fixe encore un in-

stant l'attention. Une observation de M.M. SCHMITT et GLUTZ m'en a suggéré l'idée; ils indiquent que le cyanogène est transformé en oxamide, du moins pour la plus grande partie, par l'acide chlorhydrique concentré, au bout de 12 heures. C'est encore Mr. P. VAN ROMBURGH, qui a bien voulu se charger de faire un grand nombre d'expériences pour nous convaincre que cette réaction et l'action subséquente de la potasse se prêtent à une démonstration en volumes dans les cours, et pour trouver les conditions les plus propres à cet effet. Il s'est convaincu que la tension de l'eau de la potasse caustique, ou plutôt de la lessive de potasse très-forte qui se forme, peut être négligée et que l'ammoniaque qui est totalement absorbé par la potasse à la température ordinaire, s'en dégage à 100° assez complètement, pour cette expérience.

Il fallait connaître ensuite le temps nécessaire pour la transformation du cyanogène par l'acide chlorhydrique. Mr. VAN ROMBURGH a trouvé que le temps dépend de la quantité et de la concentration de l'acide chlorhydrique employé. D'ordinaire 4 heures nous ont suffi [1]).

Nous employons pour cette expérience un tube en U dont la branche fermée porte en bas une petite tubulure qui peut être fermée par un bouchon de verre; l'appareil est placé dans un cristallisoir rempli de mercure. L'ayant fermé avec le bouchon, qui se trouve au dessous du niveau du mercure dans le cristallisoir, on peut verser du mercure dans la branche ouverte. On a ainsi l'avantage de pouvoir mesurer facilement les gas sous la pression de l'atmosphère et ensuite celui, de pouvoir faire entrer facilement par la tubulure le gaz et la potasse dans l'appareil. Un étroit manchon de verre, par lequel la vapeur d'eau vient d'en haut et s'échappe librement en bas, environne la branche fermée. C'est sur ce

1) On pourrait abréger ce temps en chauffant mais on a alors l'inconvénient, que le gaz chlorhydrique devenant libre fait baisser le mercure et que l'oxamide formée s'attache au verre, là où plus tard la potasse caustique ne l'atteint plus.

manchon que nous marquons les volumes, au moyen d'anneaux de caoutchouc.

Ayant rempli l'appareil de mercure bien sec on le place dans le cristallisoir et on y fait entrer 10 à 20 c.c. de cyanogène. On ferme avec le bouchon, on chauffe à 100° et on verse la quantité nécessaire de mercure dans la branche ouverte. Ayant déterminé le volume à 100° et sous la pression de l'atmosphère, on laisse refroidir. Il convient de ne pas laisser trop longtemps le mercure et le cyanogène en contact à 100°, parce que le métal est un peu attaqué; il se couvre d'ordinaire d'une mince pellicule, qui disparaît plus-tard par l'acide chlorhydrique. Si on a mesuré un peu vîte et si on n'a pas secoué l'appareil cette pellicule est si mince qu'elle n'exerce pas d'influence visible sur le résultat.

Après le refroidissement on ajoute l'acide chlorhydrique et on abandonne l'appareil à soi-même pendant 4 heures. Puis on y fait entrer un bon morceau de potasse caustique et l'on chauffe. Mais comme il y a toujours de l'acide chlorhydrique attaché aux parois, il convient, après avoir chauffé à 100° avec la potasse, de laisser refroidir l'appareil jusqu'à ce que l'ammoniaque soit de nouveau presque absorbé et de chauffer alors une seconde fois.

Leide, Décembre 1882.

EXTRAITS.

Sur la formation de l'acide cyanhydrique chez un myriapode.

PAR C. GULDENSTEEDEN EGELING [1]).

On trouve dans des serres près de Zeist un myriapode, appartenant selon Mr. MAX WEBER d'Utrecht à une espèce étrangère du genre *Fontaria* qui répand déjà lorsqu'il est irrité une odeur fort distincte d'essence d'amandes amères, devenant très forte quand on écrase ces animalcules.

L'auteur les a distillés avec de l'eau, de l'alcool, de l'éther, de la benzine, de l'essence de pétrole, et du chloroforme et il a examiné, tant la liqueur distillée, que l'extrait.

Il croit pouvoir conclure de ses expériences que ce Fontaria contient un corps qu'on peut séparer par l'éther et le chloroforme et qui se dédouble facilement. Parmi les produits du dédoublement il a trouvé l'acide cyanhydrique et un corps doué de l'odeur de l'essence d'amandes amères et que par cette raison il croit être la benzaldéhyde. Le corps qui se dédouble est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloro-

1) PFLÜGER'S Archiv f. Physiologie. T. XXVIII. p. 576.

forme, la benzine et l'essence de pétrole; il est dédoublé par l'eau.

L'auteur croit en outre à la présence d'un ferment ne perdant pas son activité par l'alcool, la benzine et l'essence de pétrole mais la perdant par l'éther et le chloroforme.

Sur le dosage des alcaloïdes dans les écorces de quinquina.

PAR Mr. H. MEIJER [1]).

L'auteur présente une critique de quelques méthodes, données par plusieurs chimistes pour doser l'ensemble des alcaloïdes contenus dans les écorces de quinquina et basées sur l'épuisement des écorces soit par les acides (acide chlorhydrique, acétique) soit par des corps alcalins (la potasse, la chaux).

En autre il indique une modification de la méthode de Mr. MOENS, qui lui a donné de bons résultats.

Les méthodes que l'auteur a contrôlées expérimentalement sont celles de M.Mrs. PROLLIUS [2]) 1re méthode), MOENS [3]), DE VRIJ [4]), EYKMAN [5]), HAGER [6]) et GUNNING [7]).

Les conclusions, que l'auteur croît pouvoir déduire de ses résultats, sont les suivantes:

1°. En faisant bouillir l'écorce de quinquina en poudre

---

1) Archiv der Pharmacie. Bd. XVII. p. 721—736 et 812—824.
2) Archiv der Pharmacie. Bd. XVI. p. 85.
3) HAAXMAN's Tijdschrift voor de Pharmacie. 1875. p. 161.
4) HAAXMAN's Tijdschrift voor de Pharmacie. 1880. p. 18.
5) HAAXMAN's Tijdschrift voor de Pharmacie. 1881. p. 131.
6) Commentar zur Pharmacop. Germanic. 1er Theil. S. 527.
7) Maandblad voor Natuurwetenschappen. 1870.

tenue avec de la chaux éteinte et de l'alcool à 90 % pendant une heure, on extrait la quantité totale des alcaloïdes contenus dans l'écorce.

2°. Une macération préalable de l'écorce avec l'acide sulfurique dilué ou avec de l'alcool aiguisé d'acide sulfurique, quelle qu'en soit la concentration, n'a aucune influence favorable sur le rendement en alcaloïde dans le cas où on emploie la chaux et l'alcool pour l'extraction des bases; elle n'a une valeur réelle que dans l'emploi des méthodes qui ne mènent pas à une extraction totale des alcaloïdes, (comme la méthode de Mr. Prollius).

3°. Dans le dosage des alcaloïdes il vaut mieux de séparer les alcaloïdes libres, en agitant le liquide alcalin avec de l'éther ou du chloroforme que de précipiter la base dans sa solution aqueuse par une matière alcaline (comme la soude.).

4°. La séparation de l'acide quinovique, de la quinovine et de la substance cireuse contenues dans le produit brut, obtenu par l'extraction avec l'alcool et la chaux, se fait sans perte en alcaloïde, si l'on ajoute à l'extrait alcoolique, avant l'évaporation, un excès d'acide sulfurique dilué, et en évaporant lentement, tandis qu'on agite le liquide. Les impuretés se présentent alors sous la forme de flocons légers, qui peuvent être lavés sans peine.

5°. L'extraction totale des alcaloïdes n'est possible qu'en renouvelant à diverses reprises le traitement du mélange d'écorce et de chaux par l'alcool bouillant et qu'en prolongeant le système de déplacement.

6°. La méthode de Mr. Moens, modifiée par l'auteur permet de donner dans l'espace de douze heures un résultat définitif quant à la teneur d'alcaloïde dans les écorces de quinquina.

7°. Les méthodes d'extraction, qui se basent sur l'emploi des acides dilués (de Vrij, Hager), d'un mélange de chloroforme et d'acide acétique absolu (Eykman) ou d'un mélange de chloroforme, d'alcool et d'ammoniaque (Prollius) ne donnent pas de résultat satisfaisant; en employant ces méthodes

on laisse toujours une certaine quantité d'alcaloïde dans l'écorce pulvérisée.

8°. Les méthodes de Mr. GUNNING et de Mr. PROLLIUS donnent des chiffres trop élevés pour la teneur en alcaloïde, parce que le produit final de l'analyse considéré comme un mélange pur de diverses bases, se compose en partie de quinovate de calcium et de matière cireuse.

Il est à remarquer que l'auteur n'a pas essayé la seconde méthode donnée par Mr. PROLLIUS (extraction de l'écorce par un mélange d'alcool, d'éther et d'ammoniaque), qui, dans la main de chimistes expérimentés a donné des résultats très-satisfaisants, surtout en y apportant la modification proposée par Mr. J. E. DE VRIJ (Voyez: Ce Journal. I. p. 68).

Sur l'andromedotoxine, le principe vénéneux de l'Andromeda Japonica Thunb.

PAR P. C. PLUGGE [1]).

L'auteur donne une plus ample description de ses recherches sur l'andromedotoxine, commencées au Japon et poursuivies en Hollande, en employant des plantes, qu'il rapporta du Japon.

Après avoir observé les propriétés de l'andromedotoxine, qu'on trouve mentionnées dans l'extrait p. 224 de ce Recueil, il constata en outre que cette substance, contenue en plus grande quantité dans les feuilles de la plante que dans le bois, passe par le parchemin d'un dialyseur, puis qu'elle n'est pas emportée par les vapeurs de l'eau bouillante, et enfin qu'elle n'est pas précipitée par les réactifs employés pour la recherche des alcaloïdes.

---

1) Tijdschrift voor Pharmacie in Nederland van HAAXMAN en LEGEBEKE, December 1882.

Le procédé qui a le mieux satisfait l'auteur pour se procurer l'andromedotoxine est celui qui consiste à épuiser au bain-marie les feuilles de l'Andromeda Japonica deux fois par de l'eau pure, puis par de l'eau rendue faiblement alcaline par de la soude caustique.

La solution est concentrée au bain-marie et précipitée d'abord par de l'acétate de plomb neutre, puis par de l'acétate de plomb basique; la liqueur filtrée est débarassée du plomb par l'hydrogène sulfuré et concentrée à petit volume en la chauffant dans le vide. En épuisant aussi complètement que possible la solution obtenue, qui est presque incolore et doit avoir une réaction acide, par le chloroforme, on obtient, aprés avoir séparé par distillation ce dissolvant, l'andromedotoxine (l'asebotoxine de Mr. Eykman, voir ce Recueil p. 224) comme un substance amorphe, presque incolore.

L'auteur, après avoir établi que l'andromedotoxine est à considérer non comme mélange mais comme une substance bien définie et étant le seul principe toxique contenu dans l'Andromeda Japonica, donne une description détaillée des propriétés de cette substance.

En général les observations de Mr. Plugge sont conformes à celles de Mr. Eykman (l. c.). Comme lui il trouve la substance libre d'azote. Cependant Mr. Plugge observe que l'andromedotoxine, humectée par de l'eau, possède une réaction faiblement acide, qu'elle est précipitée par les acides de sa solution dans les lessives, et que la solution aqueuse n'est pas précipitée par de l'acétate de plomb basique.

L'andromedotoxine possède en solution aqueuse des propriétés réductrices; cette solution colore en bleu le mélange de ferricyanure de potassium et de chlorure ferrique, ainsi que la solution de molybdate d'ammonium acidulée d'acide chlorhydrique, et celle de Fröhde; noircit la solution d'azotate d'argent ammoniacale, ce qui n'a pas lieu avec la solution d'azotate de bismuth; et réduit la solution cuprialcaline de Fehling.

Mais l'auteur n'a pu observer que cette dernière réaction

se montrait plus distinctement après avoir préalablement chauffé la solution contenant de l'andromedotoxine avec de l'acide sulfurique et il est porté à nier que cette substance doit être considerée comme un glucoside comme le fait Mr. Eykman.

Outre les colorations caractéristiques observées par ce dernier auteur Mr. Plugge trouve que le résidu faiblement jaune qu'on obtient en humectant l'andromedotoxine par de l'acide azotique et en chassant celui-ci au bain-marie, est coloré en jauue d'or, ensuite en jaune-brun par les vapeurs d'ammoniaque, et qu'une solution d'acide phosphorique de 25%, ne causant aucun changement à froid, produit au bain-marie une coloration rouge-violette, qui passe au rouge-brun.

L'auteur est porté à croire que les dernières réactions sont produites par l'andromedotoxine pure, ce qu'il n'ose pas affirmer pour les réactions de réduction, excepté celle qui est produite par de l'azotate d'argent ammoniacal.

Après avoir donné quelques indications sur la méthode à suivre pour isoler l'andromedotoxine en cas d'une recherche toxicologique et communiqué quelques détails sur les phénomènes physiologiques qu'il a observés en appliquant cette substance sur les grenouilles, démontrant que cette substance agit en premier lieu sur les organes de la respiration (deux sujets que l'auteur se réserve pour de plus amples communications) il compare les résultats obtenus par lui avec ceux de Mr. Eykman.

Il émet principalement les conclusions, qui sont déjà mentionnées plus haut, et opte pour le nom d'andromedotoxine au lieu d'asébotoxine, comme dérivé du nom latin donné à la plante, et non du mot par lequel les Japonais désignent celle-ci; à fortiori parce qu'il a isolé apparemment le même poison des feuilles de l'Andromeda polifolia, plante sauvage qui croît dans la province de Groningue.

ERRATA.

---

p. 5, ligne 3 en descendant, *lire:* acide cinchoninique, *au lieu de:* acide cinchonique.

p. 5, „ 8 en montant, . . . de même.

p. 5, „ 7 en descendant, „

p. 15, „ 10 en montant, „

p. 17, „ 7 en descendant, „

p. 12, „ 2 en montant, *lire:* (d'acide cinchoninique), *au lieu de:* (de cinchonine).

p. 13, „ 16 en descendant, *lire:* chromique, *au lieu de:* chronique.

p. 69, „ 5 en montant, *lire:* nouvel alcaloïde. *au lieu de:* nouveau alcaloïde.

p. 111, „ 4 en descendant, *lire:* filtrations, *au lieu de:* fétrations.

p. 114, „ 7 „ „ „ consiste en de, „ consiste de.

p. 114, „ 19 „ „ „ $Pb(C_2H_3O_2)_2$, „ $Pt(C_2H_3O_2)_2$.

p. 118, „ 6 en montant, „ du sel anhydre, „ de ce sel.

p. 118, „ 2 et 3 en montant, „ donnèrent 35,5 cent. cub. d'Az à 12° et sous une pression, *au lieu de:* à 12° et par une pression etc. donnèrent 35,5 cent. cub. d'Az.

p. 129, „ 4 et 5 en montant, *lire:* l'oxydation de l'acide cinchoninique, qui est un acide monocarboquinoléique, *au lieu de:* l'oxydation de l'acide cinchonique, qui est un acide monocarbopyridique de la quinoléine.

p. 216, „ 13 en montant, *lire:* mélange réfrigérant, *au lieu de:* mélange réfroidissant.

p. 219, „ 12 en montant, *lire:* C_2H_5ONa, *au lieu de:* C_2H_6ONa.

p. 272, „ 6 en descendant, *lire:* Cet hydrate est une poudre très fine, qui renferme à l'air sec BeO, H_2O et qui ne se décompose pas jus qu' à 200°.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétate de sodium. Influence accélératrice dans l'action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine. A. P. N. Franchimont. p. 45.

Acétochlorure d'éthylidène. Propriétés. A. P. N. Franchimont. p. 245 et suiv.

Acide arsénieux. Chaleur d'oxydation. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 73—85.

Acide arsénique. Chaleur de formation. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 73—85.

Acide benzoïque. Formation dans l'action de l'anhydride benzoïque sur l'acétone monochlorée. P. van Romburgh. p. 53, 54.

Acide carbonique. Préparation de ce gaz pour le dosage de l'azote selon une modification du procédé de Mr. Dumas. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 92.

Acide carbylcyanique. Formation probable par l'emploi d'une alcoxylamine dans la réaction qui mène à la préparation des carbylamines. E. Mulder. p. 63.

Acide cyanhydrique. Formation chez un myriapode du genre Fontaria. C. Guldensteeden-Egeling. p. 282.

Acide cyanique normal. Sur l'acide cyanique normal et ses dérivés. E. Mulder. p. 62—64; 191—222.

Acide cyanurique normal. Une réaction des combinaisons de l'acide cyanurique normal et du corps de Mr. Cloëz. E. Mulder. p. 41.

Acide dicarbopyridique (ac. quinoléique). Formation par l'oxydation de la quinoléine au moyen du permanganate de potassium. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 1, 110 et suiv.

——————————— dérivé des deux quinoléines identiques. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 1, 110 et suiv.

Acide nicotique tiré de l'acide quinoléique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 121. (Sel de Calcium p. 124. Chloroplatinate p. 126).

Acide quinoléique. Voyez: ac. dicarbopyridique.

——————— Formation par l'oxydation de la leucoline et de la quinoléine parle permanganate de potassium. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 110 et suiv.

(Sel acide de potassium. p. 116. Sel neutre de barium. p. 118. Sel neutre d'argent. p. 119. Sel acide d'argent. p. 120. Combinaison de l'acide quinoléique avec le sel acide d'argent. p. 120).

Acide sulfurique. Purification par cristallisation. R. S. Tjaden Modderman. p. 187.

Alcaloïdes. Lois qui régissent la variation du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 18—40.

——————— Meilleure méthode de doser ensemble les alcaloïdes du quinquina. J. E. de Vrij. p. 68.

——————— Nouvel alcaloïde de Cinchona cuprea. J, E. de Vrij. p. 68.

Alcool allylique-α-chloré. Formation par l'action de la potasse ou de l'oxyde d'argent et l'eau sur l'iodure d'allyle-α-chloré. P. van Romburgh. p. 238.

Alcool allylique-β-chloré. Formation par l'action de la potasse sur l'iodure allylique-β-chloré. P. van Romburgh. p. 237.

Aldéhyde. Produit d'addition avec le chlorure d'acétyle. A. P. N. Franchimont. p. 245 et suiv.

Allotropie. Allotropie atomique et moléculaire. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 86.

Andromedotoxine, (Voyez. Asebotoxine) principe toxique tiré *d'Andromeda Japonica*. P. C. Plugge. p. 224; 285—287.

Anhydrides. Action des anhydrides d'acides sur les aldéhydes, les acétones et les oxydes. A. P. N. Franchimont. p. 243.

Anhydride acétique. Action sur l'épichlorhydrine. A. P. N. Franchimont. p. 43. — sur le chlorure de propyle id. p. 44. — sur l'aldéhyde et sur la paraldéhyde id. p. 241 et 248.

Anhydride benzoïque, Action sur l'épichlorhydrine. P. van Romburgh. p. 46—52. Action sur l'acétone monochlorée et sur le benzoate de pyruvyle id. p. 53.

Apocinchonine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. 177—178. P. R. S. de l'apocinchonine en solution alcoolique id. p. 175. P. R. S. et composition de quelques sels d'apocinchonine id. p. 175—177.

Asebotoxine. Principe toxique tiré d'Andromeda Japonica. J. F. Eykman. p. 224. (Voyez Andromedotoxine).

Azotate allylique-α-chloré. Formation par l'action de l'azotate d'argent sur l'iodure allylique-α-chloré. P. van Romburgh. p. 238.

Azote. Expériences pour démontrer que la molécule d'azote se compose de deux atomes. A. P. N. Franchimont. p. 279—281.

B.

Bases diacides du quinquina. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 25—30.

Bases monoacides du quinquina. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 21—25.

Benzoate de potassium. Action sur la tribromhydrine. P. van Romburgh. p. 143.

Benzoate de pyruvyle. Formation par l'action de la monochloracétone sur le benzoate de potassium. P. van Romburgh. p. 54.

——————————— Action sur l'anhydride benzoïque. P. van Romburgh. p. 54.

Brome. Réactif propre à distinguer les deux acides cyanuriques isomères. E. Mulder. p. 199.

Bromure butylique tertiaire. Formation par l'influence de la chaleur sur le bromure d'isobutyle. L. Aronstein. p. 141.

Bromure d'isobutyle. Transformation en bromure butylique tertiaire par la chaleur. L. Aronstein. p. 141.

Bromure d'isopropyle. Formation par l'influence de la chaleur sur le bromure de propyle. L. Aronstein. p. 134—142. Influence de la pression sur la marche du phénomène. p. 136—140.

Bromure de propyle. Transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur. L. Aronstein. p. 134—142. Influence de la pression sur la marche du phénomène. p. 136—140.

Bromure mercurique. Solubilité dans la benzine. A. P. N. Franchimont. p. 55.

Brucine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. H. Tykociner. p. 145—148.

C.

Chaleur de combinaison du carbamate d'ammonium. F. W. Raabe. p. 158.

——————————— du chlorure d'ammonium, id. p. 163.

Chaleur de dissolution du carbamate d'ammonium. F. W. Raabe. p. 163.

Chaleur de transformation de trois molécules d'oxygène en deux molécules d'ozone. E. Mulder. p. 65—67.

——————————— du carbamate d'ammonium. F. W. Raabe. p. 163.

Chloroplatinates de quinoléine et de leucoline. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 11.

——————————— des bases du quinquina. Composition. A. C. Oudemans Jr. p. 21.

Chlorure d'acétyle. Produit d'addition avec l'aldéhyde et avec la paraldéhyde Propriétés. A. P. N. Franchimont. p. 245. Voyez aussi. p. 240.

Chlorure de propylidène-β-chloré. Formation par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine. P. van Romburgh. p. 67—68.

Chlorure de propyle. Action probable sur l'anhydride acétique à 180°. A. P. N. Franchimont. p. 45.

Chlorure mercurique. Solubilité dans la benzine. A. P. N. Franchimont. p. 55.

Cinchonidine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides en solution aqueuse. A. C. Oudemans Jr. p. 29, 34.

—— P. R. S. de quelques sels en solution alcoolique. A. C. Oudemans. p. 30.

Cinchonine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 28—33.

—— P. R. S. de quelques sels de cinchonine en solution alcoolique. A. C. Oudemans Jr. p. 30.

Codéine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. H. Tykociner. p. 147, 149.

Coefficient de dilatation de la diéthylamine. A. C. Oudemans Jr. p. 56—62.

Conquinamine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 23—25.

Constitution de l'acide quinoléique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 128—130.

Corps de Mr. Cloëz. Une réaction des combinaisons de l'acide cyanurique normal et du corps de Mr. Cloëz. E. Mulder. p. 41.

Cyanate normal d'éthyle. Préparation et analyse. E. Mulder. p. 63—64.

Cyanogène. Expériences pour démontrer la composition élémentaire en volumes. A. P. N. Franchimont. p. 279—281.

Cyanurate normal d'éthyle. Produit de l'action du bromure de cyanogène sur l'éthylate de sodium en présence de l'eau. E. Mulder. p. 192. Propriétés. id. p. 194—195, 203. Se combine directement au brome. id p. 195, 202.

Cyanure allylique-α-chloré. Formation par l'action du cyanure de potassium sur l'iodure allylique-α-chloré. P. van Romburgh. p. 238.

D.

Densité de la diéthylamine. A. C. Oudemans Jr. p. 56, 62.

Diacétate d'éthylidène. Formation dans l'action de l'aldéhyde et de la paraldéhyde sur le chlorure d'acétyle. A. P. N. Franchimont. p. 248—249. Propriétés. id. p. 249.

Diamidocyanurate d'éthyle. Formation probable par l'action de l'eau sur le corps de Mr. Cloëz. E. Mulder. p. 218—219.

Dibromosuccinate symétrique de sodium. Action sur l'éthylate de sodium. E. Mulder et H. J. Hamburger. p. 154—155.

Dichlormonoacétine. Formation probable dans l'action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine. A. P. N. Franchimont. p. 44.

Dichlormonobenzoïcine. Formation probable dans l'action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine. P. van Romburgh. p. 51—52.

Dichromate de leucoline et de quinoléine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 14—15.

Diéthylamine. Densité et coefficient de dilatation. A. C. Oudemans Jr. p. 56, 62. Point d'ébullition. p. 59.

Diffusion de quelques composés organiques et inorganiques. I. D. R. Scheffer. p. 95—105. (Manière d'opérer. p. 97. Expériences sur l'acide chlorhydrique. p. 99. Expériences sur l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide succinique, la mannite; l'acétate de sodium, l'hydrate de chloral et le chlorure d'ammonium. p. 100). Critique de M.M. van Bemmelen et Dibbits concernant le travail de Mr. Scheffer. p. 101—104. Réponse de Mr. Scheffer à cette critique. p. 104—105.

Dosage des halogènes dans les combinaisons du carbone. E. Mulder et H. J. Hamburger. p. 156—157.

E.

Eaux potables. Recherche des nitrites. E. A. van der Burg. p. 106.

Eléments. Hypothèse sur la structure des éléments. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 89.

Epichlorhydrine. Action sur l'anhydride acétique. A. P. N. Franchimont. p. 43. Action sur l'anhydride benzoïque. P. van Romburgh. p. 46—52.

Essai de l'argent palladifère. A. D. van Riemsdijk. p. 190; — de l'argent platinifère, id. p. 188. (phénomènes observés en attaquant l'alliage par l'acide azotique. p. 189).

Essai de l'or. Cause des pertes en poids des cornets d'or chauffés dans une coupelle ouverte. A. D. Riemsdijk. p. 188. Essai de l'or palladifère, id. p. 190. — de l'or platinifère, id. p. 188.

Ethylate de sodium. Action sur le dibromosuccinate symétrique de sodium. E. Mulder et H. J. Hamburger. p. 154—155.

Expériences de cours. A. P. N. Franchimont. p. 275—281.

F.

Formines. Expériences pour obtenir les formines de glycerine. P. van Romburgh. p. 186—187.

G.

Gaz des marais. Voyez: Méthane.

Glucine. Hydrates de la glucine. J. M. van Bemmelen. p. 271—274

H.

Hydrates de bases pyridiques dérivées de la cinchonine. W. Oechsner de Coninck. p. 132—133.

—— de glucine. Voyez: Glucine.

—— de leucoline et de quinoléine. Voyez: Quinoléine.

Hydrochlorapocinchonine. N'obéit pas, selon Mr. Hesse à la loi concernant l'influence différente des acides sur le P. R. S. des bases monoacides et diacides. p. 39 note. Remarques de Mr. Oudemans à ce sujet. p. 39—40. Expériences de Mr. Oudemans sur le P. R. S. de l'hydrochlorapocinchonine sous l'influence des acides. p. 179—183. Préparation de la base. A. C. Oudemans Jr. p. 179—180. Description de quelques sels d'hydrochlorapocinchonine et détermination de leur P. R. S. en solution aqueuse, id. p. 180—182.

I.

Inflammations paradoxales. L. C. Levoir. p. 91.

Iodosulfate de quinoïdine. Réactif propre à doser la quinine. J. E. de Vrij. p. 70.

Iodure d'allyle. Formation par l'action de l'iodure de calcium sur le chlorure d'allyle. P. van Romburgh. p. 152.

Iodure d'allyle-α-chloré. Formation par l'action de l'iodure de calcium sur le chlorure d'allyle-α-chloré. P. van Romburgh. p. 237. Propriétés, id. p. 237—238.

Iodure allyle-β-chloré. Formation par l'action de l'iodure de calcium et de potassium sur le chlorure d'allylidène. P. von Romburgh. p. 234. Formation par l'action de l'iodure de calcium sur le chlorure d'allyle-β-chloré, id. p. 236. Propriétés, id. p. 236—238.

Iodure d'amyle. Formation par l'action de l'iodure de calcium sur le chlorure d'amyle. P. van Romburgh. p. 152.

Iodure de benzyle. Formation par l'action de l'iodure de calcium sur le chlorure de benzyle. P. van Romburgh. p. 153.

Iodure d'éthylène. Formation par l'action de l'iodure de calcium sur le chlorure d'éthylène. P. van Romburgh. p. 152.

Iodure mercurique. Solubilité dans la benzine. A. P. N. Franchimont. p. 55.

L.

Lépidine. Formation d'un hydrate. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 10.

Leucol, leucoline. Voyez, quinoléine.

Loi de la proportionnalité dans l'osmose des sels. J. E. Enklaar. p. 256—257.

β-Lutidine. Formation d'un hydrate. W. Oechsner de Coninck. p. 133.

M.

Magnésie. Hydrate de magnésie. J. M. van Bemmelen. p. 273.

Matières grasses. Sur l'examen des matières grasses. H. IJssel de Schepper et A. Geitel. p. 226—230.

Mercuriques (Combinaisons). Solubilité dans la benzine. A. P. N. Franchimont. p. 55.

Méthane. Expériences de cours pour démontrer la composition élémentaire en volumes. Explosion d'un mélange de méthane et de chlore. A. P. N. Franchimont. p. 276, 278.

Miel. Examen d'un miel de Sumatra. A. P. N. Franchimont. p. 223.

Monoamidocyanurate d'éthyle. Formation probable par l'action de l'eau sur le corps de Mr. Cloëz. E. Mulder. p. 218—219.

Monobromo-éthylmalate de sodium. Formation par l'action de l'éthylate de sodium sur le dibromosuccinate symétrique de sodium. E. Mulder et H. J. Hamburger. p. 154—155.

Monochlordiacétine. Formation probable par addition de l'anhydride acétique à l'épichlorhydrine. A. P. N. Franchimont. p. 44.

Monochlordibenzoïcine. Formation probable par l'action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine. P. van Romburgh. p. 51—52.

Morphine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. H. Tykociner. p. 147—149.

O.

Or. Ne s'allie pas avec l'iridium, l'osmiure d'iridium et le ruthénium. A. D. van Riemsdijk. p. 190.

Osmose. (Voyez aussi: Diffusion). Sur l'osmose des sels considérée en rapport avec la constitution des solutions. J. E. Enklaar. p. 253—270. (I. Méthode d'opérer. p. 253; II. Loi de la proportionnalité. p. 256; III. Influence réciproque des sels pendant l'osmose. p. 258; IV. Grandeur absolue de la vitesse du courant osmotique. p. 263; V. Application des hypothèses et des lois ci-dessus énoncées à la recherche de la constitution des dissolutions. p. 65. L'influence de l'acide chlorhydrique sur la vitesse osmotique du chlorure de sodium. p. 268).

Ozone. Expériences thermochimiques sur l'ozone. E. Mulder. p. 65—67. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 73—90. (Structure de l'ozone. p. 88). Transformation en oxygène sous l'influence du noir de platine. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 167—172.

P.

Paraldéhyde. Propriétés. A. P. N. Franchimont. p. 240. Dépolymérisation par le contact avec le bromure mercurique à 90° C. p. 240. Dépolymérisation sous l'influence du chlorure et du bromure d'acétyle avec absorption de chaleur, id. p. 240—241. Dépolymérisation sous l'in-

fluence de l'anhydride acétique à 132° C. id. p. 241—242. Abaissement de température observé en mélangeant la paraldéhyde avec le chlorure de benzoyle, l'acide muriatique et l'acide sulfurique, id. p. 242.

Picrate de quinoléine et de leucoline. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 15.

Pouvoir rotatoire spécifique. Lois qui régissent la variation du P. R. S. des alcaloïdes sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 18—40, 183—185. P. R. S. de quelques alcaloïdes (la brucine, la strychnine, la morphine et la codeïne) sous l'influence des acides. H. Tykociner. p. 144—149.

Q.

Quinamine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 21—22, 24.

—— P. R. S. de quelques sels de quinamine en solution alcoolique. p. 22.

Quinidine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 27—33.

—— P. R. S. de quelques sels de quinidine en solution alcoolique. p. 28.

Quinine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. A. C. Oudemans Jr. p. 26.

—— P. R. S. de quelques sels de quinine en solution alcoolique. p. 27, 32.

—— Dosage au moyen du iodosulfate de quinoïdine. J. E. de Vrij. p. 70.

Quinoléine du goudron de houille et des alcaloïdes du quinquina et leur oxydation au moyen du permanganate de potassium. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 1, 107. (Historique. p. 1—6. Préparation et propriétés de la quinoléine et de la leucoline. p. 6—10. Formation d'un hydrate. p. 9. Chloroplatinate. p. 10—12. Dichromate. p. 13—15. Picrate. p. 15. Combinaisons avec l'azotate d'argent. p. 15—17. Oxydation de la quinoléine et de la leucoline. p. 107—108. Dosage de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique, formés par l'oxydation de la leucoline et de la quinoléine. p. 108—110. Acide quinoléique. p. 110—116. Sels de l'acide quinoléique. p. 116—121. Acide nicotique tiré de l'acide quinoléique. p. 121. Sels de l'acide nicotique. p. 124—127. Conclusions. p. 127).

Quinquina. Meilleure méthode de doser ensemble les alcaloïdes du quinquina. J. E. de Vrij. p. 168.

—— Dosage des alcaloïdes dans les écorces de quinquina. H. Meyer. p. 283—285.

S.

Strychnine. Pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides. H. Tykociner. p. 146—148.

Synthèse des combinaisons du carbone optiquement actives. E. Mulder. p. 231.

T.

Thermochimie. Expériences thermochimiques sur l'ozone. E. Mulder. p. 65—67. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 73—90, 93—94.

Transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur. L. Aronstein. p. 134.

——————— des chlorures organiques en iodures au moyen de l'iodure de calcium. P. van Romburgh. p. 151—155.

——————— de l'ozone en oxygène sous l'influence du noir de platine. E. Mulder et H. G. L. van der Meulen. p. 167—172.

Triacétine. Formation probable dans l'action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine. A. P. N. Franchimont. p. 44.

Tribenzoïcine. Formation dans l'action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine. P. van Romburgh. p. 44, 46—51. (Analyse. p. 47—48. Propriétés. p. 49. Formation par le chauffage d'un mélange de glycérine et d'anhydride benzoïque. p. 50. Formation par la méthode de Mr. Berthelot. p. 50, 51). Préparation par l'action du benzoate de potassium sur la tribromhydrine. P. van Romburgh. p. 143.

Tribromhydrine. Action sur le benzoate de potassium. P. van Romburgh. p. 143.

U.

Ultraquinine. Solubilité dans l'éther. J. E. de Vrij. p. 70. Solubilité du sulfate acide dans l'alcool à 92—95 °/₀. J. E. de Vrij. p. 70.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Pages.

ARONSTEIN, (L.), Sur la transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur. 134

B.

BEMMELEN, (J. M. VAN), Les hydrates de la glucine. . . . 271
BURG, (E. A. VAN DER), Sur l'examen des eaux potables . . 106

D.

DORP, (W. A. VAN), voyez Hoogewerff et Van Dorp.

E.

ENKLAAR, (J. E.), Sur l'osmose des sels, considérée en rapport avec la constitution des solutions 252
EYKMAN, (J. F.), Sur le principe toxique de l'Andromeda japonica 224

F.

FRANCHIMONT, (A. P. N.), L'action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine . . , ... 43
—— Solubilité de quelques combinaisons mercuriques dans la benzine 55
—— Examen d'un miel de Sumatra 223
—— Sur la paraldéhyde. 239
—— L'action des anhydrides d'acides sur les aldéhydes, les acétones et les oxydes 1e partie 243
—— Sur des expériences de cours 275

G.

Pages.

GEITEL, (A.), voir IJssel de Schepper et Geitel.

GULDENSTEEDEN EGELING (C.), Sur la formation de l'acide cyanhydrique chez un myriapode 282

H.

HAMBURGER, (H. J.), voir E. Mulder et H. J. Hamburger.

HOOGEWERFF, (S.), et VAN DORP, (W. A.), Sur la quinoléine du goudron de houille et des alcaloïdes du quinquina, et sur leur oxydation au moyen du permanganate de potassium. 1 et 107

—— Sur la préparation du gaz carbonique pour le dosage de l'azote suivant une modification du procédé de Mr. Dumas. 92

L.

LEVOIR, (L. C.), Série d'inflammations assez paradoxales . . 91

M.

MEULEN, (H. G. L. VAN DER), voir E. Mulder et H. G. L. van der Meulen.

MELJER, (H.), Sur le dosage des alcaloïdes dans les écorces de quinquina 283

MODDERMAN, (R. S. TJADEN), Purification de l'acide sulfurique par cristallisation. 187

MULDER, (E.), Une réaction des combinaisons de l'acide cyanurique normal et du corps de Mr. Cloëz 41

—— Sur l'acide cyanique normal et ses dérivés 62

—— Etude sur les propriétés de l'acide cyanique normal . 191

—— Sur la synthèse des combinaisons du carbone optiquement actives 231

—— et HAMBURGER, (H. J.), L'action de l'éthylate de sodium sur le dibromosuccinate symétrique de sodium 154

—— Dosage des halogènes dans les combinaisons du carbone. 156

—— et MEULEN (H. G. L. VAN DER), Expériences thermochimiques sur l'ozone 65

—— —— Recherches thermochimiques sur l'ozone . . . 73

—— —— Etude des propriétés thermochimiques de l'ozone. 93

—— —— L'ozone en présence du noir de platine . . . 167

O.

Pages.

OECHSNER DE CONINCK, (W.), Sur des hydrates de bases pyridiques dérivées de la cinchonine 132
OUDEMANS Jr., (A. C.), Sur les lois qui régissent la variation du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous l'influence des acides 18
—— Sur la densité et le coefficient de dilatation de la diéthylamine 56
—— Sur le pouvoir rotatoire spécifique de l'apocinchonine et de l'hydrochlorapocinchonine sous l'influence des acides. 173

P.

PLUGGE, (P. C.), Sur l'andromedotoxine . . . . . 224 et 285

R.

RAABE, (F. W.), Détermination directe de la chaleur de combinaison de quelques gaz 158
RIEMSDIJK, (A. D. VAN), Mémoire sur les travaux faits dans les laboratoires de la Monnaie de l'Etat. 188
ROMBURGH, (P. VAN), L'action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine 46
—— L'action de l'anhydride benzoïque sur l'acétone monochlorée et sur le benzoate de pyruvyle 53
—— Sur le chlorure de propylidène-β-chloré 67
—— L'action du benzoate de potassium sur la tribromhydrine. 143
—— Sur la transformation des chlorures organiques en iodures au moyen de l'iodure de calcium. 151
—— Sur les formines de glycérine 186
—— Sur les isomères de l'iodure d'allyle monochloré . . 233

S.

SCHEFFER, (J. D. R.), Recherches sur la diffusion de quelques composés organiques et inorganiques. 95

T.

TYKOCINER, (H.), Sur le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcaloïdes sous l'influence des acides 144

V.

Pages.

VRIJ, (J. E. DE), Sur la meilleure méthode de doser ensemble les alcaloïdes du quinquina 68
—— Sur le nouvel alcaloïde de cinchona cuprea 69
—— Dosage de la quinine au moyen du iodosulfate de quinoïdine 70

IJ.

IJSSEL DE SCHEPPER, (H.), et GEITEL, (A.), Mémoire sur l'examen des matières grasses. 226

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

RETURN TO **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036881303

54278
QD1
R36
v. 1
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY